

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Posgrado en Ciencias e Ingeniería Ambientales

Título:
Separación y captura de CO₂ mediante una membrana zeolítica

Tesis que para obtener el grado de
Maestra en Ciencias e Ingeniería Ambientales

Presenta:
Ing. Dalia Santa Cruz Navarro.

Asesores:
Dr. Miguel Torres Rodríguez.
Dra. Violeta Mugica Álvarez.

Ciudad de México, 2018

Agradecimientos

A mis asesores:

Dr. Miguel Torres Rodríguez
Dra. Violeta Mugica Álvarez

Por su confianza, apoyo, paciencia, disposición,
conocimiento compartido y ser mis guías en
todo momento, gracias por todo.

A la Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz por su
invaluable apoyo, disposición y asesoría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca nacional y mixta otorgada para
realizar mis estudios de maestría, así como para realizar una estancia de investigación en el
extranjero.

Al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas
(CSIC) de Madrid, España, en especial al grupo de tamices moleculares y al Dr. Joaquín Pérez
Pariente por permitir realizar parte de este proyecto en su centro de investigación.

Al Comité de Evaluación de Becas para eventos de Difusión y de Investigación en Ciencia y
Tecnología de la Universidad Autónoma Metropolitana, por la beca otorgada para asistir al evento
2nd Internacional Research Conference on Sustainable Energy, Engineering, Materials and
Environment, celebrado en la Escuela Politécnica de Mieres, Universidad de Oviedo, España, en
Julio de 2018, donde se presentó parte de este proyecto de investigación y fue publicado en el
proceedings del evento <https://doi.org/10.3390/proceedings2231436>.

Al posgrado en Ciencias e Ingeniería Ambientales por la formación profesional y a la Universidad
Autónoma Metropolitana por abrirme las puertas de su casa de estudios.

Dedicatorias

A mis padres

Por su amor, apoyo, confianza, por estar siempre conmigo, por motivarme a mejorar cada día en todos los aspectos de mi vida y por todo lo que me han dado.

A mis hermanos: Ricardo, Rosalba, Irma y Daniela

Por su amor, tiempo compartido, por el apoyo incondicional en todo momento y por ser la mejor compañía en mi vida.

A mis sobrinos: Andrés, Juan Carlos, Kenia, Ximena, Gisel, Maya y Keita

A quienes tengo la fortuna de ver crecer, me brindan gratos momentos y me enseñan otra forma de amar.

A Belinchudito y Sony

Por su cariño y compañía inigualable.

Tabla de contenido

| | |
|--|----|
| Abreviaturas..... | 9 |
| Resumen | 10 |
| Abstract..... | 12 |
| 1 Introducción..... | 14 |
| 2 Marco teórico..... | 16 |
| 2.1 Dióxido de carbono (CO ₂)..... | 16 |
| 2.2 Separación y captura de CO ₂ | 21 |
| 2.2.1 Tecnologías de separación y captura de CO ₂ post-combustión..... | 22 |
| 2.2.1.1 Absorción por disolventes químicos..... | 22 |
| 2.2.1.2 Adsorción por sorbentes sólidos..... | 23 |
| 2.2.1.3 Separación con membranas..... | 24 |
| 2.2.1.4 Separación criogénica..... | 26 |
| 2.2.1.5 Adsorción por oscilación de presión y vacío..... | 27 |
| 2.3 Membranas zeolíticas..... | 27 |
| 2.3.1 Zeolitas..... | 27 |
| 2.3.2 Síntesis de membranas zeolíticas..... | 28 |
| 2.3.3 Separación mediante membranas zeolíticas..... | 29 |
| 2.3.4 Mecanismos de difusión en membranas zeolíticas..... | 30 |
| 2.4 Secuestro de CO ₂ | 32 |
| 2.4.1 Tecnologías de secuestro de CO ₂ | 32 |
| 2.4.1.1 Secuestro geológico..... | 33 |
| 2.4.1.2 Secuestro oceánico..... | 34 |
| 2.4.1.3 Uso industrial..... | 35 |
| 2.4.1.4 Carbonatación de CO ₂ | 36 |
| 3 Justificación..... | 42 |
| 4 Objetivos..... | 43 |
| 4.1 Objetivo general..... | 43 |
| 4.2 Objetivos específicos..... | 43 |
| 5 Hipótesis..... | 43 |
| 6 Materiales, reactivos y equipos..... | 43 |
| 7 Desarrollo experimental..... | 44 |
| 7.1 Membrana zeolítica..... | 45 |
| 7.1.1 Síntesis de la membrana zeolítica..... | 45 |

| | | |
|---------|---|----|
| 7.1.1.1 | Preparación del gel de síntesis..... | 45 |
| 7.1.1.2 | Acondicionamiento del soporte γ -alúmina..... | 46 |
| 7.1.1.3 | Síntesis hidrotérmica..... | 47 |
| 7.1.1.4 | Obtención de la membrana y recuperación de cristales..... | 47 |
| 7.1.2 | Modificación de la membrana zeolítica..... | 48 |
| 7.1.3 | Caracterización de la membrana..... | 49 |
| 7.1.3.1 | Microscopia Electrónica de Barrido..... | 49 |
| 7.1.3.2 | Difracción de Rayos X..... | 49 |
| 7.1.3.3 | Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier..... | 49 |
| 7.1.3.4 | Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X..... | 50 |
| 7.1.3.5 | Desorción por Temperatura Programada..... | 50 |
| 7.2 | Pruebas de permeación y separación de gases..... | 50 |
| 7.2.1 | Pruebas de permeación de gases..... | 53 |
| 7.2.2 | Estudio de separación de gases..... | 53 |
| 7.3 | Captura de CO ₂ | 54 |
| 7.3.1 | Pruebas de carbonatación..... | 54 |
| 7.3.2 | Evaluación y cuantificación de sólidos precipitados..... | 55 |
| 7.3.3 | Caracterización de sólidos precipitados..... | 56 |
| 7.3.3.1 | Difracción de Rayos X..... | 56 |
| 7.3.3.2 | Análisis Termo Gravimétrico..... | 57 |
| 8 | Resultados y análisis..... | 58 |
| 8.1 | Caracterización de la membrana..... | 58 |
| 8.1.1 | Microscopía Electrónica de Barrido..... | 58 |
| 8.1.2 | Difracción de Rayos X..... | 59 |
| 8.1.3 | Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier..... | 60 |
| 8.1.4 | Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X..... | 61 |
| 8.1.5 | Desorción por Temperatura Programada..... | 62 |
| 8.2 | Permeación y separación de gases..... | 63 |
| 8.2.1 | Permeación..... | 63 |
| 8.2.2 | Factor de separación..... | 67 |
| 8.3 | Carbonatación..... | 69 |
| 8.3.1 | pH y temperatura de reacción..... | 69 |
| 8.3.2 | Porcentaje de conversión..... | 73 |
| 8.3.3 | Caracterización de sólidos recuperados..... | 75 |

| | | |
|---------|--|----|
| 8.3.3.1 | Microscopía Electrónica de Barrido | 75 |
| 8.3.3.2 | Difracción de Rayos X..... | 77 |
| 8.3.3.3 | Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier | 79 |
| 8.3.3.4 | Análisis Termo Gravimétrico | 82 |
| 9 | Conclusiones..... | 85 |
| 10 | Recomendaciones..... | 87 |
| 11 | Referencias..... | 88 |
| | ANEXO A Técnicas de caracterización..... | 94 |

Índice de tablas

| | | |
|------------|---|----|
| Tabla 2.1 | Compartimentos de almacenamiento de carbono (Gallardo y Merino, 2007)..... | 16 |
| Tabla 2.2 | Opciones y aplicaciones de separación y captura de carbono, Adaptado de (Cuéllar y Azapagic, 2015). | 22 |
| Tabla 2.3 | Comparación entre los principales adsorbentes secos para la captura de CO ₂ . Adaptado de (Seul y Soo, 2015) | 24 |
| Tabla 2.4 | Comparación de materiales inorgánicos a gran escala para la captura de CO ₂ . Adaptado de (Abadanes et al., 2015). | 25 |
| Tabla 2.5 | Membranas zeolíticas típicas y sus aplicaciones potenciales. Adaptado de (Xiaoyao y Kang, 2015). | 29 |
| Tabla 2.6 | Regímenes de transporte en membranas porosas (Burggraaf y Cot, 1996). | 30 |
| Tabla 2.7 | Resumen de metodologías para el almacenamiento de CO ₂ , adaptado de (Bobicki et al., 2012). | 33 |
| Tabla 2.8 | Grupos de carbonatos (Klein y Huribut, 1996). | 37 |
| Tabla 2.9 | Fuentes potenciales de metales divalentes para realizar la carbonatación del CO ₂ (Oelkers et al., 2008). | 38 |
| Tabla 2.10 | Minerales formados con el CO ₂ a partir de las fuentes potenciales (Tabla 2.9) (Oelkers et al., 2008). | 38 |
| Tabla 2.11 | Resumen de las rutas del proceso de secuestro mineral de carbono, adaptado de (Bobicki et al., 2012). | 39 |
| Tabla 8.1 | Tipo de vibraciones identificadas en el espectro FTIR de los cristales recuperados en la síntesis de la membrana..... | 60 |
| Tabla 8.2 | Energías de unión de estados químicos del Litio (Thermo Fisher Scientific, 2018). | 61 |
| Tabla 8.3 | Resultados del análisis TPD para los cristales de zeolita sin modificar y modificados. | 62 |
| Tabla 8.4 | Resultados de permeación de gases..... | 63 |
| Tabla 8.5 | Fracción mol de N ₂ y CO ₂ del permeado proveniente de la mezcla CO ₂ /N ₂ | 64 |
| Tabla 8.6 | Resultados de permeación a diferentes presiones de alimentación..... | 66 |
| Tabla 8.7 | Resultados de selectividad ideal..... | 67 |
| Tabla 8.8 | Fracción mol del permeado y retenido en la membrana sin modificar..... | 67 |
| Tabla 8.9 | Fracción mol del permeado y retenido en la membrana modificada..... | 67 |
| Tabla 8.10 | Resultados factor de separación. | 67 |
| Tabla 8.11 | Porcentajes de conversión obtenidos en las reacciones de carbonatación..... | 73 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 Ciclo global del carbono, adaptado de (Houghton, 2007). | 17 |
| Figura 2.2 a) Comportamiento de la temperatura promedio global, terrestre y oceánica, combinada b) Cambio del nivel del mar promedio en diferentes períodos (IPCC, 2015b). | 18 |
| Figura 2.3 Cambio en la concentración de gases de efecto invernadero en diferentes períodos (IPCC, 2015b). | 18 |
| Figura 2.4 Emisiones globales de GEI por diferentes actividades humanas en 2014, adaptado de (IEA, 2017). | 19 |
| Figura 2.5 Emisiones mundiales de CO ₂ relacionadas con la energía 2000-2017, adaptado de (IEA, 2018). | 19 |
| Figura 2.6 Reacción de alcianoamina con CO ₂ . Adaptado de (Aresta, 2003). | 23 |
| Figura 2.7 Diagrama que representa la difusión superficial y tamizado molecular (Las moléculas más pequeñas de CO ₂ se absorben y difunden a lo largo de la superficie del poro, el N ₂ es bloqueado). Adaptado de (Chen et al., 2015). | 26 |
| Figura 2.8 Esquema de síntesis hidrotérmica in situ de una membrana de zeolita. El soporte para la película de zeolita se sumerge en la solución precursora dentro de la autoclave durante la síntesis. Adaptado de (Kanellopoulos, 2000). | 29 |
| Figura 2.9 Representación esquemática de los mecanismos de transporte en membranas porosas: a) difusión Knudsen, b) difusión superficial, c) Condensación capilar y d) tamizado molecular. Adaptado de (Falconer et al., 1995). | 31 |
| Figura 2.10 Visión general de conceptos de almacenamiento oceánico (IPCC, 2005). | 35 |
| Figura 2.11 Esquema ilustrativo del uso del CO ₂ , adaptado de (NETL, 2011). | 36 |
| Figura 2.12 Diagrama de distribución de las especies para el sistema CO ₂ (H ₂ CO ₃), HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ en el agua adaptado de (Manahan, 2006). | 40 |
| Figura 7.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental del proyecto: Separación y captura de CO ₂ mediante una membrana zeolítica. | 45 |
| Figura 7.2 Proceso de preparación del gel de síntesis. a) Adición de SiO ₂ al TPAOH b) Maduración del gel (agitación magnética 72 horas) c) Filtración del gel. | 46 |
| Figura 7.3 Proceso de acondicionamiento del soporte γ -alúmina. | 46 |
| Figura 7.4 Proceso de síntesis hidrotérmica de membrana zeolítica de silicalita-1. | 47 |
| Figura 7.5 Proceso de obtención de la membrana y cristales después de la síntesis. | 48 |
| Figura 7.6 Sistema de separación y permeación de gases. | 51 |
| Figura 7.7 Diagrama de flujo del sistema de permeación y separación de gases. | 51 |
| Figura 7.8 Módulo de separación para efectuar experimentación de permeación y separación de gases. | 52 |
| Figura 7.9 Esquema del módulo de separación para efectuar las pruebas de permeación y separación de gases. | 52 |
| Figura 7.10 Sistema de captura de CO ₂ . | 55 |
| Figura 7.11 Proceso de recuperación de sólidos precipitados en las reacciones de carbonatación. | 56 |
| Figura 7.12 Sólidos recuperados en las reacciones de carbonatación con a) Sr(OH) ₂ , b) Ba(OH) ₂ y c) Mg(NO ₃) ₂ . | 56 |
| Figura 8.1 a) Micrografía de cristales de zeolita b) Micrografía de la sección transversal de la membrana; soporte mesoporoso y película de zeolita, c) Análisis de EDS de los cristales recuperados en la síntesis. | 58 |

| | |
|--|----|
| Figura 8.2 a) Difractograma de zeolita sintetizada y del patrón de referencia; zeolita ZSM-5 tipo MFI, b) Difractograma con la sobre posición de los picos de difracción de la zeolita y el patrón de referencia. | 59 |
| Figura 8.3 Espectro FTIR de cristales recuperados en las síntesis de la membrana, a) región de 4000 a 350 cm^{-1} , b) región de 1300 a 350 cm^{-1} | 60 |
| Figura 8.4 Espectro XPS de la superficie de la membrana modificada con litio. | 61 |
| Figura 8.5 Termograma del análisis TPD de CO_2 en los cristales de zeolita. | 62 |
| Figura 8.6 Permeación de gases simples CO_2 y N_2 | 63 |
| Figura 8.7 Permeación de gases simples CO_2 y N_2 y de la mezcla CO_2/N_2 | 63 |
| Figura 8.8 Permeación de la mezcla CO_2/N_2 en la membrana sin modificar y modificada. | 64 |
| Figura 8.9 Fracción mol de CO_2 y N_2 del permeado proveniente de la mezcla CO_2/N_2 en a) membrana sin modificar y b) membrana modificada. | 64 |
| Figura 8.10 Permeación de CO_2 y N_2 a diferentes presiones de alimentación. | 66 |
| Figura 8.11 Comportamiento del pH y Temperatura durante las reacciones de carbonatación con $\text{Sr}(\text{OH})_2$ a a) 20 minutos, b) 30 minutos y c) 40 minutos. | 70 |
| Figura 8.12 Comportamiento del pH y Temperatura durante las reacciones de carbonatación con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ a a) 20 minutos, b) 30 minutos y c) 40 minutos. | 71 |
| Figura 8.13 Comportamiento del pH y Temperatura durante las reacciones de carbonatación con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a a) 20 minutos, b) 30 minutos y c) 40 minutos. | 72 |
| Figura 8.14 Porcentajes de conversión obtenidos en las reacciones de carbonatación. | 73 |
| Figura 8.15 Micrografías y análisis EDS de sólidos recuperados después de las reacciones de carbonatación con $\text{Sr}(\text{OH})_2$ | 75 |
| Figura 8.16 Micrografías y análisis EDS de sólidos recuperados después de las reacciones de carbonatación con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ | 76 |
| Figura 8.17 Micrografías y análisis EDS de sólidos recuperados después de las reacciones de carbonatación con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ | 76 |
| Figura 8.18 Patrón de XRD de sólidos recuperados en las reacciones con $\text{Sr}(\text{OH})_2$ comparado con un patrón de referencia. | 77 |
| Figura 8.19 Patrón de XRD de sólidos recuperados en las reacciones con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ comparado con un patrón de referencia. | 78 |
| Figura 8.20 Patrón de XRD de sólidos recuperados en las reacciones con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ comparado con un patrón de referencia. | 78 |
| Figura 8.21 Espectro FTIR de los sólidos recuperados en las reacciones de carbonatación con $\text{Sr}(\text{OH})_2$, a) región de 4000 a 350 cm^{-1} , b) región de 1700 a 500 cm^{-1} | 80 |
| Figura 8.22 Espectro FTIR de los sólidos recuperados en las reacciones de carbonatación con $\text{Ba}(\text{OH})_2$, a) región de 4000 a 350 cm^{-1} , b) región de 1700 a 500 cm^{-1} | 80 |
| Figura 8.23 Espectro FTIR de los sólidos recuperados en las reacciones de carbonatación con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, a) región de 4000 a 350 cm^{-1} , b) región de 1700 a 500 cm^{-1} | 81 |
| Figura 8.24 Termograma del TGA de los sólidos recuperados en las reacciones de carbonatación con $\text{Sr}(\text{OH})_2$ | 82 |
| Figura 8.25 Termograma del TGA de los sólidos recuperados en las reacciones de carbonatación con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ | 83 |
| Figura 8.26 Termograma del TGA de los sólidos recuperados en las reacciones de carbonatación con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ | 84 |

Abreviaturas

| | |
|-----------------------------------|---|
| CO ₂ | Dióxido de carbono. |
| N ₂ | Nitrógeno. |
| GEI | Gases de efecto invernadero. |
| Gt | Giga toneladas. |
| GtCO _e | Giga toneladas de CO ₂ equivalente. |
| CMNUCC | Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. |
| IPCC | Panel Intergubernamental de Cambio Climático |
| IEA | Agencia Internacional de Energía. |
| SEMARNAT | Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. |
| dp | Diámetro de poro |
| CO ₃ ⁻² | Ión carbonato. |
| HCO ₃ ⁻ | Ión bicarbonato. |
| SEM/EDS | Microscopías Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (SEM/EDS). |
| FTIR | Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier. |
| XRD | Difracción de Rayos X. |
| XPS | Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X. |
| TPD | Desorción por Temperatura Programada. |
| TGA | Análisis Termo Gravimétrico. |
| TPAOH | Hidróxido de tetrapropilamonio. |
| Sr(OH) ₂ | Hidróxido de estroncio. |
| Ba(OH) ₂ | Hidróxido de bario. |
| Mg(NO ₃) ₂ | Nitrato de Magnesio. |
| NaOH | Hidróxido de sodio. |
| SrCO ₃ | Carbonato de estroncio. |
| BaCO ₃ | Carbonato de bario. |
| MgCO ₃ | Carbonato de magnesio. |
| Mg(OH) ₂ | Hidróxido de magnesio. |
| x | Fracción mol del retenido |
| y | Fracción mol del permeado |

Resumen

La concentración atmosférica de dióxido de carbono (CO_2) y de otros gases de efecto invernadero (GEI) se ha incrementado considerablemente debido a diversas actividades antropogénicas, esto ha provocado un cambio en la temperatura global del planeta, intensificando el efecto invernadero y favoreciendo el cambio climático. El CO_2 es considerado el GEI más importante debido a su capacidad de absorber radiación infrarroja y es emitido principalmente en la quema de combustibles fósiles para la generación de energía.

Una de las alternativas para reducir las emisiones de CO_2 a la atmósfera es la separación y captura de este gas en sistemas post-combustión. Este proceso puede realizarse mediante la tecnología de membranas. Además de realizar una separación, es necesario almacenar el CO_2 asegurando su estabilidad y aislamiento de la atmósfera a través de su captura.

Este proyecto evaluó la separación de CO_2 mediante una membrana zeolítica y la captura mediante secuestro del CO_2 a través de su carbonatación con soluciones alcalinas.

Se sintetizó hidrotérmicamente una membrana tubular de silicalita-1 en la cual se realizaron estudios de permeación de gases simples CO_2 y N_2 y de una mezcla CO_2/N_2 relación volumétrica 1:1. También se realizó el estudio de separación de gases de la mezcla CO_2/N_2 . Las pruebas se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura de 25 a 200°C y 30 psi de presión de los gases de alimentación. Posteriormente, la membrana fue modificada superficialmente con litio con la finalidad de incrementar la selectividad del CO_2 con respecto al N_2 . En ella también se realizaron pruebas de permeación y separación de gases bajo las mismas condiciones que en la membrana sin modificar.

Para conocer su estructura, composición y morfología, la membrana fue caracterizada por Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDS), Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS) y Desorción por Temperatura Programada (TPD).

Los resultados de caracterización confirmaron la obtención de la membrana zeolítica y la presencia de litio sobre la superficie de la membrana. Por otro lado, los valores de permeación de gases simples y de la mezcla CO_2/N_2 muestran una tendencia descendente con el aumento de temperatura, tanto en la membrana modificada como en la membrana sin modificar, tendencia que también es observada en los valores del factor de separación. El máximo factor de separación se obtuvo a 25°C siendo de 2.1:1 ($\text{CO}_2:\text{N}_2$) en la membrana sin modificar y de 1.97:1 en la membrana modificada, mostrando además que la modificación no aumento la selectividad de la membrana.

El CO_2 recuperado fue secuestrado por medios inorgánicos promoviendo la formación de carbonatos. El CO_2 fue alimentado a un reactor con solución alcalina de $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ o $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Se estudió el efecto del tiempo en las reacciones, a 20, 30 y 40 minutos, tiempo durante el cual la alimentación del flujo de CO_2 se mantuvo de manera continua. Las reacciones de carbonatación se llevaron a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica normal ($\approx 25\text{-}30^\circ\text{C}$ y 585 mm Hg (presión en la Ciudad de México, México)).

El máximo porcentaje de conversión en las reacciones de carbonatación con las tres diferentes soluciones alcalinas fue a los 20 minutos, obteniendo un porcentaje de 40.22% con solución de $\text{Sr}(\text{OH})_2$, de 85.09% con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ y de 57.60% con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Los sólidos precipitados fueron caracterizados por XRD, SEM/EDS, FTIR y Análisis Termo Gravimétrico (TGA). A través de los resultados de caracterización se confirmó la obtención de carbonato de estroncio (SrCO_3) y de carbonato de bario (BaCO_3), y se descartó la obtención de carbonato de magnesio (MgCO_3), mostrando que en este caso las condiciones de reacción no favorecieron la formación del carbonato deseado.

El estudio muestra una alternativa de control de emisiones de CO_2 a la atmósfera a través de su separación y captura, pensado para ser implementando en sistemas post-combustión, además, muestra una opción para almacenar CO_2 permanentemente mediante su transformación en sólidos precipitados de posible valor comercial.

Abstract

The atmospheric concentration of carbon dioxide (CO_2) and other greenhouse gases (GHG) has increased considerably due to various anthropogenic activities, this has caused a change in the global temperature of the planet intensifying the greenhouse effect and favored climate change. CO_2 is considered the most important GHG due to its capacity to absorb infrared radiation and is emitted mainly in the burning of fossil fuels for the generation of energy.

One of the alternatives to reduce CO_2 emissions to the atmosphere is the separation and capture of this gas in post-combustion systems. This process can be done through membrane technology. In addition to making a separation, it is necessary to store the CO_2 ensuring its stability and isolation from the atmosphere through its capture.

This project evaluated the separation of CO_2 through a zeolitic membrane and the capture by CO_2 sequestration through its carbonation with alkaline solutions.

A tubular membrane of silicalite-1 was hydrothermally synthesized in which permeation studies of simple gases CO_2 and N_2 and a CO_2/N_2 mixture were carried out, volumetric ratio 1:1. The gas separation study of the CO_2/N_2 mixture was also carried out. The tests were carried out in a temperature range of 25 to 200 °C and 30 psi of feed gas pressure. Subsequently, the membrane was modified superficially with lithium in order to increase the selectivity of CO_2 with respect to N_2 . In it, permeation and gas separation tests were also carried out under the same conditions as in the unmodified membrane.

To know its structure, composition and morphology, the membrane was characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM/EDS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Desorption by Programmed Temperature (TPD).

The characterization results confirmed the obtaining of the zeolitic membrane and the presence of lithium on the surface of the membrane. On the other hand, the values of permeation of simple gases and of the CO_2/N_2 mixture show a downward trend with the increase in temperature, both in the modified membrane and in the unmodified membrane, a trend that is also observed in the factor values from separation. The maximum separation factor was obtained at 25 °C being 2.1:1 ($\text{CO}_2:\text{N}_2$) in the unmodified membrane and of 1.97:1 in the modified membrane, also showing that the modification did not increase the selectivity of the membrane.

The recovered CO_2 was sequestered by inorganic media promoting the formation of carbonates. The CO_2 was fed to a reactor with an alkaline solution of $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ or $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. The effect of time on the reactions was studied at 20, 30 and 40 minutes, during which time the supply of the CO_2 flow was maintained continuously. The carbonation reactions were carried out at room temperature and normal atmospheric pressure (\approx 25-30 °C and 585 mm Hg (pressure Mexico City, Mexico)).

The maximum conversion percentage in the carbonation reactions with the three different alkaline solutions was at 20 minutes, obtaining a percentage of 40.22% with $\text{Sr}(\text{OH})_2$ solution, 85.09% with $\text{Ba}(\text{OH})_2$ and 57.60% with $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

The precipitated solids were characterized by XRD, SEM/EDS, FTIR and Thermogravimetric Analysis (TGA). Through the characterization results, the production of strontium carbonate (SrCO_3) and barium carbonate (BaCO_3) was confirmed, and the production of magnesium carbonate (MgCO_3) was ruled out, showing that in this case the reaction conditions were not favored the formation of the desired carbonate.

The study shows an alternative control of CO_2 emissions to the atmosphere through its separation and capture, thought to be implemented in post-combustion systems, also shows an option to store CO_2 permanently by transforming it into precipitated solids of possible commercial value.

1 Introducción

El efecto invernadero es un proceso natural por el cual los gases que están presentes en la atmósfera “atrapan” la radiación que la Tierra reemite al espacio. Esta emisión de la Tierra es producto del calentamiento de su superficie por la radiación solar. La superficie terrestre y los océanos son calentados por el sol, y la energía que reciben es devuelta hacia la atmósfera como radiación infrarroja, pero parte de ella es retenida por los gases presentes en la atmósfera. Los gases que tienen esta propiedad se denominan Gases de Efecto Invernadero (PNUMA, 2005).

El dióxido de carbono (CO_2) está naturalmente presente en la atmósfera como parte del ciclo de carbono de la Tierra (EPA, 2017) y es considerado un gas de efecto invernadero (GEI) debido a su capacidad de absorber y reemitir radiación infrarroja (CMNUCC, 1992).

Los niveles de CO_2 y otros GEI en la atmósfera han aumentado debido a actividades humanas como la deforestación o el fuerte consumo de combustibles fósiles, estimulado por el crecimiento económico y demográfico. La Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC, principal foro multilateral centrado en afrontar el cambio climático) señala que si esos niveles ascienden demasiado, el consiguiente aumento global de la temperatura del aire (calentamiento global) perturbará las pautas naturales del clima (cambio climático) (CMNUCC, 2007).

El Panel Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) señala que el CO_2 es el GEI antropogénico más importante (IPCC, 2008). Las emisiones antropogénicas de GEI totales llegaron a $49 (\pm 4,5)$ $\text{GtCO}_2\text{eq/año}$ en 2010, de las cuales el CO_2 representó el 76% ($38 \pm 3,8$ $\text{GtCO}_2\text{eq/año}$) (IPCC, 2015a). Entre 1750 y 2011 las emisiones antropogénicas de CO_2 a la atmósfera acumuladas fueron de $2\,040 \pm 310$ GtCO_2 . Alrededor de la mitad de estas emisiones se han producido en los últimos 40 años (IPCC, 2015b).

Se han considerado diversos enfoques para reducir las emisiones de CO_2 , entre los que se destacan: mejorar la eficiencia energética y promover la conservación de la energía; aumentar el uso de combustibles bajos en carbono, incluyendo gas natural, hidrógeno o energía nuclear; desplegar energía renovable, como energía solar, eólica, hidroeléctrica y bioenergía; aplicar programas de forestación y reforestación; y capturar y almacenar CO_2 (CAC) (Leung et al., 2014).

La Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés) (IEA, 2011) y el IPCC (IPCC, 2005), consideran que la captura y almacenamiento de carbono (CAC) es una parte crucial de las tecnologías necesarias para reducir el calentamiento global a través de profundas reducciones mundiales de las emisiones.

Una de las acciones para lograr una reducción en las emisiones de CO_2 es la introducción de técnicas de separación de los gases de combustión, lo cual puede realizarse con el uso de la tecnología de membranas. La separación se consigue mediante membranas selectivas con alta permeabilidad, de manera que el CO_2 se obtiene en una forma fácilmente condensable (Czyperek et al., 2009).

Las membranas son barreras semipermeables que pueden separar sustancias por diversos mecanismos (solución/difusión, adsorción/difusión, tamiz molecular y transporte iónico). Están disponibles en diferentes tipos de materiales, que pueden ser orgánicos (poliméricos) o inorgánicos (carbono, zeolita, cerámica o metal) y puede ser poroso a no poroso. Las membranas actúan como filtros para separar uno o más gases de una mezcla de alimentación y generar un permeado rico en un gas específico (Olajire, 2010).

Existen tres sistemas de captura de CO₂ en la generación de energía con las correspondientes unidades de separación de gases:

- * Post-combustión (separación CO₂/N₂)
- * Pre-combustión (separación H₂/CO₂)
- * Oxi-combustión (separación O₂/N₂).

Para cada mezcla de gases se consideran diferentes tipos de membranas (Czyperek et al., 2009).

Las zeolitas son materiales formados por aluminosilicatos cristalinos con poros de tamaño subnanométrico (de 0.3 a 1.0 nm) bien definidos y propiedades de superficie únicas, apropiadas para separaciones de moléculas, tales como el CO₂ procedente de gases de combustión (Figuerola et al., 2008). La separación en membranas zeolíticas ocurre tanto por medio del tamizado molecular como por mecanismos de difusión de superficie (Yang et al., 2008).

Posterior a la separación y captura, el CO₂ puede utilizarse parcialmente con fines comerciales o puede ser almacenado como un sólido, aislándolo así de la atmósfera y por lo tanto, reduciendo su concentración en la misma. Por lo que, las alternativas de conversión y almacenamiento en carbonatos minerales representa una opción interesante (Yurramendi et al., 2011) . La carbonatación mineral se refiere a una tecnología de secuestro de CO₂ que se utiliza para producir carbonato a partir de minerales que contienen calcio y magnesio (Seonhye et al., 2016).

Durante cualquier proceso de mineralización, los cationes Mg²⁺ y Ca²⁺ del material precursor reaccionan con CO₂ para formar carbonatos, CO₃²⁻ o HCO₃⁻. Pueden emplearse diferentes materiales de alimentación, silicatos de magnesio tales como olivina y serpentina, wollastonita, silicato de calcio, así como materiales de desechos industriales, tales como: escoria de acero, cenizas volátiles, y otras partículas suspendidas totales (Verduyn et al., 2011). Los productos así formados son inertes y termodinámicamente estables, además de poseer un cierto valor como subproducto (Yurramendi et al., 2011).

El secuestro de CO₂ proporciona una solución complementaria a medio plazo para mitigar los impactos ambientales de este gas invernadero y permite continuar utilizando combustibles de tipo fósil hasta que las tecnologías de energía renovable estén listas para probarse a escala industrial (Yang et al., 2008).

2 Marco teórico

2.1 Dióxido de carbono (CO₂).

El carbono del planeta se almacena en cinco grandes compartimentos: a) las reservas geológicas, b) los océanos, c) la atmósfera, d) los suelos y e) la biomasa vegetal (Gallardo y Merino, 2007). La Tabla 2.1 muestra la cantidad de carbono presente en cada compartimento y la forma en la que se encuentra el carbono.

Tabla 2.1 Compartimentos de almacenamiento de carbono (Gallardo y Merino, 2007).

| Compartimento | Cantidad de carbono presente (Gt de carbono) | Descripción |
|---------------------|--|--|
| Atmósfera | 70-780 | Principalmente como CO ₂ |
| Biomasa vegetal | 850 | 550 Gt en materia viva y 300 Gt como necromasa (mantillo). |
| Suelos | 1200-1500 | Carbono orgánico de los horizontes superiores de los suelos (epipedones), principalmente como sustancias humificadas bioestables. |
| Mares y océanos | 3800 | El carbono está presente en forma inorgánica disuelta (como carbonato sódico y bicarbonato cálcico), orgánica disuelta o incluido en las partículas orgánicas en suspensión. |
| Reservas geológicas | 60x10 ⁶ | Como sedimentos varios, precipitados o acumulados, terrestres y oceánicos (como carbonatos y combustibles orgánicos fósiles). |

El ciclo de carbono muestra que el carbono puede estar presente de forma natural como CO₂ atmosférico gaseoso, que constituye una porción relativamente pequeña pero muy significativa del carbono global; 0.037% en volumen de aire seco normal (Manahan, 2006).

Sin embargo, las actividades humanas están alterando el ciclo del carbono, tanto añadiendo más CO₂ a la atmósfera como influyendo en la capacidad de los sumideros naturales, como los bosques, para eliminar el CO₂ de la atmósfera. La principal actividad humana que emite CO₂ es la combustión de combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo) para la energía y el transporte (EPA, 2017).

Dichas actividades han ocasionado el incremento de la concentración de CO₂ atmosférico en casi un 40% desde tiempos preindustriales, lo que representa una concentración de aproximadamente 388 ppm o 0.04% en volumen de CO₂ atmosférico (Rackley, 2009).

El ciclo global contemporáneo del carbono se muestra en forma simplificada en la Figura 2.1. Los cuatro principales reservorios importantes son: la atmósfera, los océanos, las reservas de combustibles fósiles y los ecosistemas terrestres, incluidos vegetación y suelos. Los valores son expresados en gigatoneladas de carbono (Gt) (Houghton, 2007).

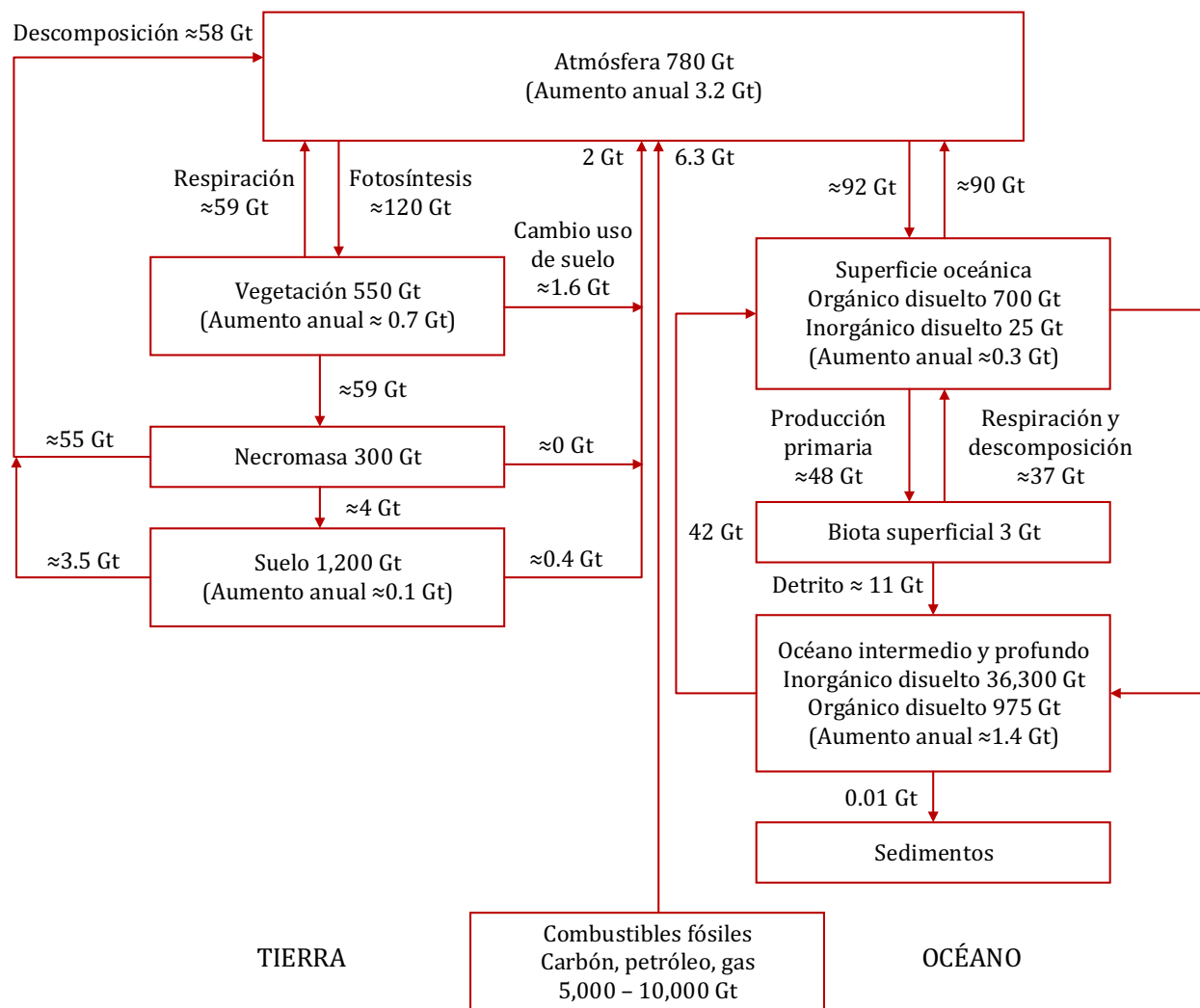


Figura 2.1 Ciclo global del carbono, adaptado de (Houghton, 2007).

Con base en el protocolo de Kyoto de la CMNUCC los gases de efecto invernadero son:

- * Dióxido de carbono (CO_2)
- * Metano (CH_4)
- * Óxido nitroso (N_2O)
- * Hidrofluorocarbonos (HFC)
- * Perfluorocarbonos (PFC)
- * Hexafluoruro de azufre (SF_6) (CMNUCC, 1998).

El nivel de impacto de los seis gases de efecto invernadero se compara considerando sus respectivos potenciales de calentamiento atmosférico. Este es un indicador definido por el IPCC, de la contribución relativa de una sustancia a calentar la atmósfera en un período determinado (100 años en el caso del Protocolo de Kyoto), en comparación con un valor de 1 para el dióxido de carbono, este indicador se conoce como dióxido de carbono equivalente (CO_2e) (CMNUCC, 2007).

La preocupación por el aumento en la concentración de CO₂ y otros gases de efecto invernadero se debe a que intensifican el efecto invernadero natural, debido a su capacidad de absorber y remitir radiación infrarroja, lo cual da como resultado, en promedio, un calentamiento adicional de la superficie y la atmósfera de la Tierra y afectará adversamente a los ecosistemas naturales y a la humanidad (CMNUCC, 1992).

Sin una intervención mundial concertada, las emisiones de gases de efecto invernadero crecerán, según las proyecciones, entre un 25 y un 90 por ciento entre el año 2000 y el 2030 (CMNUCC, 2007).

El aumento de las concentraciones de los GEI no sólo provoca cambios en la temperatura sino también en el clima mundial (PNUMA, 2005).

El cambio climático se expresa fundamentalmente en el aumento paulatino de la temperatura promedio de la superficie de la tierra y de los océanos, en modificaciones en los patrones de precipitación, en cambios en la intensidad y/o en la frecuencia de los eventos climáticos extremos, en la acidificación de los océanos, en la reducción lenta pero significativa de la criósfera, incluyendo los glaciares y en el alza del nivel de mar (IPCC, 2008).

El calentamiento en el sistema climático es inequívoco, y desde la década de 1950 muchos de los cambios observados no han tenido precedentes en los últimos decenios a milenios. Es probable que el período 1983-2012 haya sido el período de 30 años más cálido de los últimos 1 400 años en el hemisferio norte, donde es posible realizar esa evaluación. La atmósfera y el océano se han calentado en promedio 0.85°C, durante el período 1880-2012 (Figura 2.2 a)), los mantos de hielo de Groenlandia y la Antártida han ido perdiendo masa entre 1992 y 2011, y de 1901 a 2010, el nivel medio global del mar se elevó 0.19 m (Figura 2.2 b)) (IPCC, 2015b).

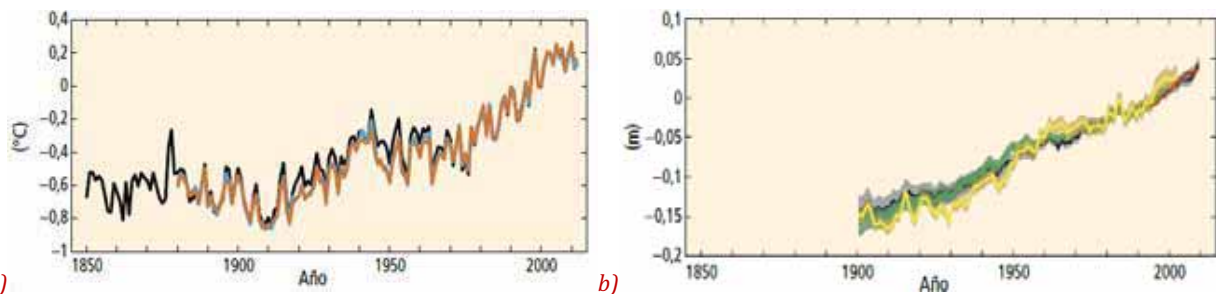


Figura 2.2 a) Comportamiento de la temperatura promedio global, terrestre y oceánica, combinada b) Cambio del nivel del mar promedio en diferentes períodos (IPCC, 2015b).

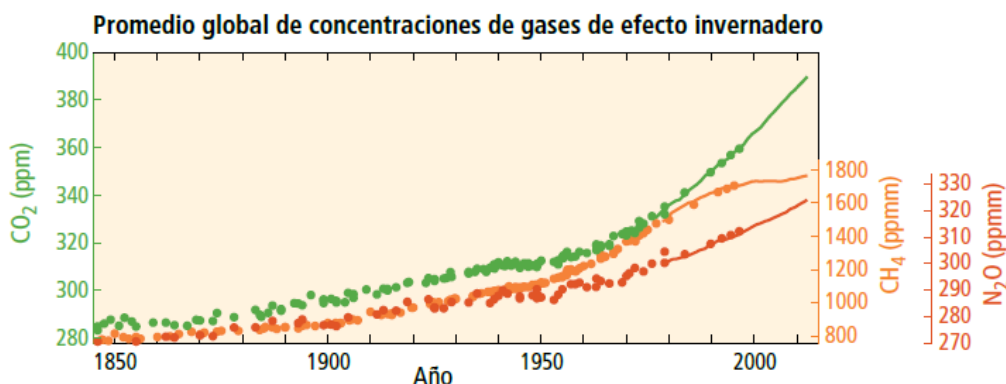


Figura 2.3 Cambio en la concentración de gases de efecto invernadero en diferentes períodos (IPCC, 2015b).

Entre las muchas actividades humanas que producen gases de efecto invernadero, el uso de la energía representa la mayor fuente de emisiones ($\approx 68\%$). Las actividades con menores emisiones corresponden a la agricultura ($\approx 12\%$), produciendo principalmente CH_4 y N_2O , a procesos industriales no relacionados con la energía ($\approx 7\%$), produciendo principalmente gases fluorados y N_2O , y a otras actividades ($\approx 14\%$) como la quema de biomasa a gran escala, la descomposición después de la quema, las emisiones indirectas de N_2O de actividades no agrícolas y de residuos y uso de disolventes. Dentro del sector energético, el CO_2 resultante de la oxidación de carbono en los combustibles domina las emisiones totales de GEI (90%) (Figura 2.4) (IEA, 2017).

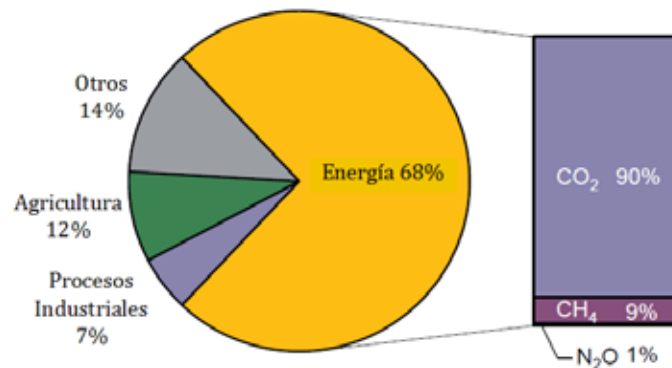


Figura 2.4 Emisiones globales de GEI por diferentes actividades humanas en 2014, adaptado de (IEA, 2017).

Las emisiones mundiales de CO_2 relacionadas con la energía aumentaron un 1.4% en 2017 y alcanzaron un máximo histórico de 32.5 Gt (Figura 2.5). El crecimiento se produjo después de tres años de emisiones planas (sin aumento). El aumento en las emisiones de carbono, fue el resultado del crecimiento económico global del 3.7%, menores precios de los combustibles fósiles y esfuerzos de eficiencia energética más débiles. Estos tres factores contribuyeron a impulsar la demanda mundial de energía en un 2.1% en 2017 (IEA, 2018).

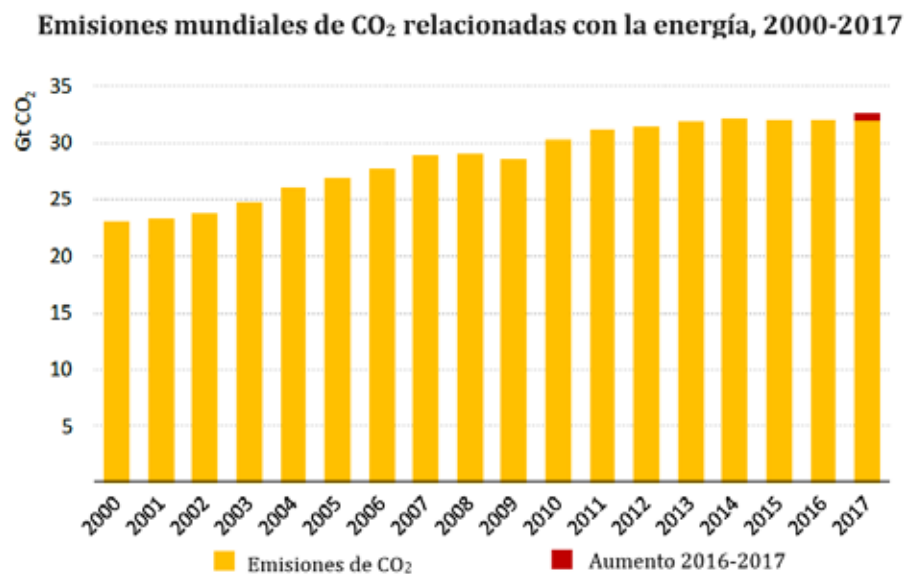


Figura 2.5 Emisiones mundiales de CO_2 relacionadas con la energía 2000-2017, adaptado de (IEA, 2018).

México emitió 683 millones de toneladas de dióxido de carbono equivalente (MtCO₂e) de GEI en el 2015 de acuerdo al Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero (INEGYCEI) que presenta el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) (INECC, 2018).

Del total de las emisiones, 64% correspondieron al consumo de combustibles fósiles; 10% se originaron por los sistemas de producción pecuaria; 8% provinieron de los procesos industriales; 7% se emitieron por el manejo de residuos; 6% por las emisiones fugitivas por extracción de petróleo, gas y minerías y se generaron 5% por actividades agrícolas (INECC, 2018).

En 1990, las emisiones de GEI en México fueron 445 MtCO₂e, es decir, entre 1990 y el 2015 las emisiones de México aumentaron un 54% (INECC, 2018).

México es Parte de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) desde marzo 1994 y de su Protocolo de Kioto desde febrero de 2005 (SEMARNAT, 2014).

El objetivo de la CMNUCC es lograr, de conformidad con las disposiciones pertinentes de la convención, la estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera a un nivel que impida interferencias antropogénicas peligrosas en el sistema climático. Ese nivel debe lograrse en un plazo suficiente para permitir que los ecosistemas se adapten naturalmente al cambio climático, asegurar que la producción de alimentos no se vea amenazada y permitir que el desarrollo económico prosiga de manera sostenible (CMNUCC, 1992).

Las Contribuciones Previstas y Determinadas a Nivel Nacional (INDC, por sus siglas en inglés) constituyen los esfuerzos de los países que son parte de la Convención y que proponen realizar para cumplir con el objetivo global de reducir las emisiones de GEI a un nivel de no aumentar la temperatura del planeta por encima de los 2°C. México fue el primer país en desarrollo en presentar sus contribuciones ante la CMNUCC (INECC, 2016).

La Contribución de México contiene dos componentes, uno de mitigación y otro de adaptación. El componente de mitigación contempla dos tipos de medidas: las no condicionadas, que se refieren a aquellas que el país puede solventar con sus propios recursos, y las medidas condicionadas, en el cual México pudiera obtener recursos adicionales y lograr mecanismos efectivos de transferencia de tecnología (SEMARNAT, 2015).

México ha asumido el compromiso internacional no condicionado para realizar acciones de mitigación que tengan como resultado la reducción del 22% de sus emisiones de GEI al año 2030, lo cual significa una reducción de alrededor de 210 megatoneladas de GEI (SEMARNAT, 2015).

Los sectores energético e industrial pretenden:

- * Generar el 35% de energía limpia en el 2024 y 43% al 2030. La energía limpia incluye fuentes renovables, la cogeneración eficiente con gas natural y termoeléctricas con captura de CO₂;
- * Sustituir en la industria nacional los combustibles pesados por gas natural, energías limpias y biomasa;
- * Reducir en 25% las fugas;
- * Vento y quemas controladas de metano; y

- * Controlar las partículas negras de hollín en equipos e instalaciones industriales (SEMARNAT, 2015).

En México, las emisiones de CO₂ por la generación de energía, disminuyeron un 4% en 2017, debido al menor uso de petróleo y carbón, la eficiencia se incrementó en el sistema de generación, aumentó la generación de electricidad basada en energías renovables y un ligero aumento en el uso general de gas (IEA, 2018).

Sin embargo es necesario seguir implementando tecnologías de reducción de emisiones para cumplir con los compromisos adquiridos.

La tecnología de captura y almacenamiento de carbono es una opción de mitigación viable para reducir emisiones de GEI en centrales eléctricas de combustibles fósiles. Son tres componentes principales del proceso: capturar CO₂ derivado de la combustión de combustibles fósiles, transportar CO₂ al sitio de almacenamiento y almacenar CO₂ durante un largo período de tiempo, en lugar de ser emitido a la atmósfera (Eldardiry y Habib, 2018).

2.2 Separación y captura de CO₂.

Existen diversas tecnologías ampliamente estudiadas para la captura de carbono entre las cuales se encuentran la captura previa a la combustión, la captura posterior a la combustión y la oxi-combustión (Zhao et al., 2016).

En la captura posterior a la combustión, el CO₂ se separa de otros componentes del gas de combustión, ya sea presentes en el aire o producidos por combustión. En la captura previa a la combustión, el carbón se elimina del combustible antes de la combustión y, en la oxi-combustión, el combustible se quema en una corriente de oxígeno que contiene poco o nada de nitrógeno (Figueroa et al., 2008). De estos métodos, la captura posterior a la combustión tiene la mayor promesa, ya que puede ser adaptado a las unidades existentes en las plantas de energía (Zhao et al., 2016).

Como se muestra en la Tabla 2.2, los métodos de separación y captura posteriores a la combustión incluyen la absorción por disolventes químicos, la adsorción por sorbentes sólidos, separación con membranas, separación criogénica, así como la adsorción por oscilación de presión y vacío. Entre estos, la absorción por monoetanolamina (MEA) es la más comúnmente utilizado. Sin embargo, este método no es económicamente viable para todas las industrias ya que la regeneración de MEA requiere un alto consumo de calor (Cuéllar y Azapagic, 2015).

Tabla 2.2 Opciones y aplicaciones de separación y captura de carbono, Adaptado de (Cuéllar y Azapagic, 2015).

| Opción de captura | Tecnología de separación | Método | Aplicación |
|-------------------|---|--|--|
| Post-combustión | * Absorción por disolventes químicos | <ul style="list-style-type: none"> * Disolvente a base de amina, por ejemplo; Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), y amina (KS - 1). * Los disolventes alcalinos, por ejemplo; NaOH y Ca (OH)₂. * Líquidos iónicos | * Plantas de energía; siderurgia; Industria del cemento; Refinerías de petróleo. |
| | * Adsorción por sorbentes sólidos | <ul style="list-style-type: none"> * Sorbentes sólidos a base de aminas. * Sorbentes sólidos basados en metales alcalino-térreos, por ejemplo; CaCO₃. * Sorbentes sólidos de carbonato de metal alcalino, por ejemplo; Na₂CO₃ y K₂CO₃. | * No se ha informado de ninguna aplicación |
| | * Separación con membranas | <ul style="list-style-type: none"> * Estructuras orgánicas porosas/polímeros. * Membranas poliméricas. * Membranas de permeación. * Membranas inorgánicas, por ejemplo; zeolitas. * Membranas híbridas. | <ul style="list-style-type: none"> * Plantas de energía * Plantas de energía; Edulcorante de gas natural |
| | * Separación criogénica | * Separación criogénica. | * Plantas de energía |
| | * Adsorción por oscilación de presión / vacío | <ul style="list-style-type: none"> * Zeolitas. * Carbón activado. | * Plantas de energía; siderurgia |

2.2.1 Tecnologías de separación y captura de CO₂ post-combustión.

2.2.1.1 Absorción por disolventes químicos.

Las soluciones acuosas de alcanolaminas son los absorbentes químicos más utilizados para la eliminación de gases ácidos (CO₂ y H₂S) de corrientes de gas natural, de refinería y de síntesis. Entre ellos, la monoetanolamina acuosa (MEA) como amina primaria se ha utilizado ampliamente para este propósito, especialmente para la absorción de CO₂ (Ma'mun et al., 2007).

La absorción química del componente de interés se transfiere a la fase líquida. Ya en la fase líquida el componente reacciona con el absorbente para formar un complejo semi-estable. Las alcanolaminas cuentan con al menos un grupo hidroxilo. El grupo hidroxilo de la alcanolamina sirve para facilitar la solubilidad en agua de la alcanolamina. La reacción con dióxido de carbono se lleva a cabo en el grupo amino (Figura 2.6). La reacción de la alcanolamina a complejos tiene lugar a bajas temperaturas (20 -50°C). Para invertir la reacción y desorber el dióxido de carbono, el incremento de temperatura debe ser de 110-130°C (Aresta, 2003).

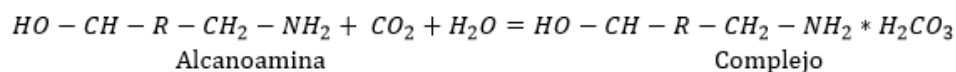


Figura 2.6 Reacción de alcanolamina con CO₂. Adaptado de (Aresta, 2003)

La monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA) y metildietanolamina (MDEA) son las aminas más usadas en este proceso. La capacidad de absorción de CO₂ de aminas es fácilmente reducida por la presencia de SO₂, NO₂, HCl, HF, u O₂ en la corriente de gas. Estos componentes forman subproductos irreversibles que reducen la velocidad de reacción durante el proceso de absorción y aumentan la complejidad del proceso de recuperación de disolventes. Como lo demuestran en su investigación Huertas et al. (2015) quienes concluyeron que la capacidad de absorción de MEA no depende de la concentración de CO₂ en la corriente de gas de entrada siempre y cuando la corriente de gas no incluya otros componentes que podrían reaccionar con la amina, tales como H₂S u O₂ (Huertas et al., 2015).

2.2.1.2 Adsorción por sorbentes sólidos.

Esta tecnología consiste en el desarrollo de sólidos orgánicos y/o inorgánicos con un entramado interno de canales con dimensiones bien definidas, de tal manera que la presencia de interacciones específicas entre la molécula a adsorber y la superficie del sólido (principalmente interacciones tipo van der Waals) favorezca la concentración de la molécula a separar en la superficie del sólido (adsorción) (Silvestre Alberio et al., 2014).

El CO₂ es una pequeña molécula con diámetro cinético incluso más pequeña (3.30 Å) que los gases ligeros, como O₂, N₂ y CH₄ (3.46, 3.64 y 3.80 Å respectivamente). Además, el CO₂ tiene un gran momento cuadrupolar que le permite adsorberse más fuertemente o disolverse a concentraciones mucho más altas en diversos materiales adsorbentes/membranas, tales como polímeros vítreos, tamices moleculares y varios otros materiales inorgánicos en comparación con muchas otras especies de gas. Estas propiedades dan lugar a altas tasas de permeación de CO₂ y selectividades altas en relación a muchos otros gases (Huang y Eic, 2013).

Cada material de adsorción tiene una estructura de poro diferente, área de superficie específica y grupos funcionales de superficie, y sus campos de aplicación son altamente específicos. Algunos adsorbentes secos no carbonosos típicos para la captura de CO₂ son zeolitas, materiales de sílice, materiales metal-orgánicos (MOF's), adsorbentes de base alcalina y adsorbentes basados en óxidos metálicos. En la Tabla 2.3 se muestran algunas ventajas y desventajas de cada uno de estos adsorbentes (Seul y Soo, 2015).

Tabla 2.3 Comparación entre los principales adsorbentes secos para la captura de CO₂. Adaptado de (Seul y Soo, 2015)

| Adsorbente | Ventajas | Desventajas |
|--|--|---|
| Zeolitas, materiales de sílice | <ul style="list-style-type: none"> * Bajo costo de producción. * microporosos/mesoporosos. * Adsorción media de CO₂ (a 298 K y 1 bar). | <ul style="list-style-type: none"> * Mal rendimiento de la adsorción de CO₂ debido a absorción de humedad (depende del tipo de zeolita) |
| Materiales metal-orgánicos (MOF's) | <ul style="list-style-type: none"> * Gran superficie específica (más de 10 000 m²/g) y distribución regular de poro. * Facilidad de controlar los tamaños de poro. * Posible mejora en selectividad de CO₂ según diferentes combinaciones de clústeres metálicos y ligandos orgánicos | <ul style="list-style-type: none"> * Poco rendimiento con respecto a la presión parcial de CO₂. * Alto costo de producción. * Proceso sintético complicado. * Sensible a la humedad (posible fallo estructural debido a absorción de humedad durante la captura de CO₂). * No apto para el uso a alta temperatura. |
| Adsorbentes secos de base alcalina (K ⁺ , Na ⁺ , etc.) | <ul style="list-style-type: none"> * Posible adsorción y desorción a baja temperatura, es decir, 313-343K (similar a la absorción basada en amina). * Posible captura de CO₂ bajo condiciones húmedas adsorción y renovación bajo 473K y posible operación a presión atmosférica (alta eficiencia económica). | <ul style="list-style-type: none"> * Baja capacidad de adsorción (3-11% peso). * Disminución de la captura de CO₂ debido a productos estables (por ejemplo, Na₂CO₃ y NaHCO₃). * Funcionamiento complicado. |
| Adsorbentes basados en óxidos metálicos (CaO, MgO, etc.) | <ul style="list-style-type: none"> * Adsorbentes químicos secos. * Adsorción / desorción a temperaturas medias a altas (>673K). * Común como absorbente de pre-combustión. | <ul style="list-style-type: none"> * Alto consumo de energía debido a la adsorción/desorción a temperaturas medias a altas (>673K). * Alto costo para la regeneración. * Demanda de adición continua de adsorbentes * Proceso complicado. |

2.2.1.3 Separación con membranas.

Las propiedades de transporte y separación de gases en membranas como la permeabilidad y el factor de separación dependen de: la composición química, la estructura y el espesor de la membrana. La permeabilidad es el flux dividido por el gradiente de presión y multiplicado por el espesor, la selectividad es la capacidad de una membrana para lograr la separación de un componente de una mezcla. La selectividad es un parámetro clave para lograr una alta pureza del producto a altas tasas de recuperación (Bernardo et al., 2009).

El interés creciente en las membranas inorgánicas para aplicaciones en gases se debe a su excelente resistencia a temperaturas altas. Las membranas inorgánicas pueden ser simétricas o asimétricas. Las membranas simétricas son sistemas con una estructura homogénea a través de la membrana (Pabby et al., 2008). Las estructuras asimétricas, por lo general consisten en un sistema de soporte con grandes poros (baja resistencia al flujo) de suficiente resistencia mecánica, en la parte superior hay capas con un tamaño de poro que disminuye gradualmente (Burggraaf y Cot, 1996).

Los soportes empleados en la síntesis de membranas cerámicas deben ser mecánicamente, química y térmicamente estables, como: alúmina, sílice, zirconia, mullita, óxidos mixtos y metales sinterizados (Pendergast y Hoek, 2011).

Las membranas inorgánicas pueden estar constituidas de materiales cerámicos, carbono, sílice, zeolita, diversos óxidos (alúmina, titania y zirconio) y metales como el paladio, plata y sus aleaciones. La Tabla 2.4 proporciona una comparación de algunos de los principales tipos de membranas inorgánicas que mejor se adaptan a gran escala para la separación y captura de CO₂, como son, membranas de sílice, de zeolitas, de tamiz molecular de carbón y cerámicas (Abadanes et al., 2015).

Tabla 2.4 Comparación de materiales inorgánicos a gran escala para la captura de CO₂. Adaptado de (Abadanes et al., 2015).

| Tipo de membrana | Estructura | Aplicación | Ventajas/costo |
|---------------------------|---|---|---|
| Sílice | Sílices de óxido de metal | CO ₂ /H ₂ y CO ₂ /N ₂ | Alta selectividad/mediano a alto costo |
| Zeolitas | Capa fina de zeolita depositada sobre un soporte poroso. | CO ₂ /CH ₄ | Muy alta selectividad y alta permeabilidad junto con buena estabilidad térmica, mecánica y química/alto costo |
| Tamiz molecular de carbón | Redes aleatorias porosas, comunmente producidas por pirólisis de polímeros termoestables bajo condiciones controladas | CO ₂ /CH ₄ | Buena estabilidad térmica y química/Alto a muy alto costo. El costo es de 1 a 3 órdenes de magnitud mayor por unidad de área que las membranas poliméricas debido al método de obtención. |
| Metal | Paladio y aleaciones o compuestos de Pd en soporte de tantalio o película de vanadio. | Separación de H ₂ | Selectividad alta, alta tolerancia a la temperatura/coste muy alto |
| Cerámica | Al ₂ O ₃ , SiO ₂ Perovskitas y fluoritas | O ₂ /N ₂ | Selectividad alta, alta tolerancia a la temperatura, menor consumo de energía que la separación criogénica/alto a muy alto costo |

La separación de CO₂/N₂ en los microporos de una membrana inorgánica puede darse por la relación tamaño de la molécula/tamaño del poro (como un tamiz molecular) así como de la difusión superficial (Figura 2.7). El tamaño similar de las moléculas de CO₂ (3.3 Å) y N₂ (3.64 Å) indica que la obtención de permeación alta en CO₂ por el tamizado molecular simple presenta un factor de separación bajo, por lo que no es muy eficaz. La difusión superficial, particularmente en combinación con el tamizado molecular, se convierte entonces en un factor principal para la separación (Chen et al., 2015).

El CO_2 tiene un gran momento cuadrupolar μ ($\mu_{\text{CO}_2} = 0.64 \text{ \AA}^3$) que le permite adsorberse más fuertemente a diversos materiales adsorbentes/membranas, en comparación con muchas otras especies de gas (por ejemplo; $\mu_{\text{N}_2} = 0.31 \text{ \AA}^3$). Esta propiedad da lugar a altas tasas de permeación de CO_2 y alta selectividad (Huang y Eic, 2013).

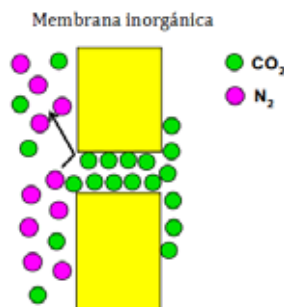


Figura 2.7 Diagrama que representa la difusión superficial y tamizado molecular (Las moléculas más pequeñas de CO_2 se absorben y difunden a lo largo de la superficie del poro, el N_2 es bloqueado). Adaptado de (Chen et al., 2015).

La tecnología de membrana para ser comercialmente viable para la captura de CO_2 , debe poseer rendimiento sostenible a largo plazo (Abadanes et al., 2015).

2.2.1.4 Separación criogénica.

Esta tecnología hace uso de bajas temperaturas, alrededor de -90°C , que combina con presiones altas, de aproximadamente 40 bares (Luis et al., 2017).

El CO_2 se puede separar de otro gas bajando la temperatura y cambiando el estado (transición a la fase líquida o sólida). Los procesos criogénicos son ampliamente utilizados industrialmente para el tratamiento de gases con altas concentraciones de CO_2 (purificación de CO_2 , descarbonatación de gases ricos en CO_2) (Lecomte et al., 2010).

Las principales desventajas de este proceso es que se requiere de una gran cantidad de equipos, principalmente compresores, turbinas e intercambiadores de calor, además es necesaria una gran cantidad de energía para llevar a cabo el proceso. Ambos requerimientos elevan los costos de inversión y operación comparados con otras tecnologías, lo que hace que la separación criogénica sea extremadamente cara (Luis et al., 2017).

Los procesos criogénicos son intrínsecamente difíciles de aplicar a la captura de CO_2 porque el CO_2 conjuntamente con otros gases (por ejemplo, H_2O , SO_x y NO_x) interfiere severamente con el enfriamiento y causa corrosión, ensuciamiento y obstrucción. Además, el comportamiento de fase del CO_2 es complejo y conduce fácilmente a la formación de sólidos que obstruyen el equipo y reducen las tasas de transferencia de calor. Además de estas limitaciones y del elevado coste de enfriamiento, probablemente sólo pueden utilizarse en circunstancias especiales y como complemento de otros procesos (Meisen y Shuai, 1997).

2.2.1.5 Adsorción por oscilación de presión y vacío

El método de adsorción por oscilación de presión (PSA, por sus siglas en inglés), se utiliza ampliamente para separar algunas mezclas de gases basada en la afinidad de los gases con respecto al material adsorbente. El proceso de PSA se basa en el hecho de que a mayor presión se incrementa la adsorción de los gases, y cuando se reduce la presión, el gas se libera o se desorbe. Los procedimientos de PSA permiten separar gases de una mezcla, ya que los diferentes gases tienden a adsorberse en la superficie de los sólidos con mayor o menor fuerza (Luis et al., 2017).

La tecnología PSA se basa en una unión física de las moléculas de gas a un material adsorbente sólido. El material adsorbente puede ser una combinación de carbón activado, gel de sílice, zeolitas, entre otros. Las fuerzas atractivas entre las moléculas de gas y el material adsorbente dependen del componente del gas, el tipo de material adsorbente, la presión parcial del componente del gas y la temperatura de funcionamiento. Los compuestos altamente volátiles con baja polaridad, como el H_2 o el He, esencialmente no se adsorben en comparación con las moléculas como el CO_2 , CO, N_2 e hidrocarburos (Keller y Shahani, 2016).

De los procesos de adsorción por oscilación de presión, el ciclo de Skarstrom (1960) de dos camas es el proceso más simple de adsorción por oscilación de presión continua de dos etapas. Donde cada lecho de la etapa actúa alternativamente y secuencialmente como un adsorbedor y un regenerador para completar un ciclo de eventos (Thomas y Crittenden, 1988).

El gran espacio vacío en el adsorbedor desempeña un papel limitante en la fuerza de adsorción. La fracción de poros de aproximadamente 67% para sílice y alúmina hasta 74% para zeolitas y 78% para carbón activado. A la presión de alimentación, la cantidad de gas en los huecos puede ser igual o mayor que la cantidad adsorbida sobre la superficie del sorbente (Yang, 2003).

La reducción de los costos energéticos más elevados en las últimas décadas han hecho que el proceso de membrana sea aún más competitivo económicamente con respecto a tecnologías de separación convencionales tales como destilación, cristalización, absorción, adsorción, extracción con disolvente o separación criogénica (Hsieh, 1996)

2.3 Membranas zeolíticas.

Las zeolitas debido al sistema uniforme de poros, alta porosidad, excelente estabilidad térmica y química, son particularmente prometedoras para separar gases a nivel industrial a condiciones severas de presión y temperatura (Kosinov et al., 2016).

2.3.1 Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con una estructura de poro uniforme y un intervalo de diámetro de canal mínimo de 0.3 a 1.0 nm (Yang et al., 2008).

Los cristales de zeolita consisten en una estructura tetraédrica tridimensional reticulada $(Si/Al) O_4$, en el que cada átomo de Al o Si ocupa el vértice de una red que conecta cuatro átomos de oxígeno. La relación Si:Al de una zeolita es el factor más importante que afecta la estabilidad química, las propiedades hidrofílicas y la ocurrencia de defectos inter-cristalinos. (Pendergast y Hoek, 2011).

La fórmula empírica de la estructura de zeolita es $M_{2/n}Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ donde x es mayor o igual a 2, y representa el agua contenida en las cavidades y la n es la valencia de catión (Yang, 2003).

La proporción de átomos de oxígeno a átomos combinados de silicio y de aluminio es siempre igual a dos y por lo tanto cada átomo de aluminio introduce una carga negativa sobre la estructura de zeolita que es equilibrada por la de un catión intercambiable. El cambio de la posición y el tipo del catión cambia el espacio libre dentro del canal y las propiedades de la zeolita, incluyendo su selectividad en un sistema dado (Thomas y Crittenden, 1988).

La relación molar SiO_2/Al_2O_3 puede dar lugar a propiedades hidrofílicas, hidrofóbicas, ácidas y básicas dentro de la estructura de poro. Las zeolitas pueden interactuar muy selectivamente con moléculas adsorbidas dependiendo de su tamaño, forma y características químicas (Kanellopoulos, 2000).

Las zeolitas tipo MFI, sodalita (SOD) y Linde Tipo A (LTA), son las más usadas en la síntesis de membranas zeolíticas (Pendergast y Hoek, 2011).

El tipo de estructura MFI en la clasificación de la asociación internacional de zeolitas incluye ZSM-5 y su análogo de sílice pura, llamada silicalita-1 (Kärger et al., 2012). ZSM-5 fue sintetizada inicialmente por, la compañía Mobil, esta es una zeolita de alto contenido de sílice, sintetizada utilizando como agente estructurante, hidróxido de tetrapropilamonio TPAOH (Baur y Fisher, 2006).

Las estructuras de silicalita-1 y ZSM-5 son esencialmente las mismas, diferenciándose solo en la relación molar Si/Al y la densidad de cationes resultante, que es cercana a cero para la silicalita-1. La relación molar Si/Al varía de 20 a 30 en una ZSM-5. Estos materiales pertenecen a la familia de las zeolitas "pentasil", llamadas así porque se puede considerar que sus estructuras se construyen a partir de anillos de oxígeno de cinco miembros (Kärger et al., 2012).

2.3.2 Síntesis de membranas zeolíticas.

Para preparar membranas zeolíticas, el método de síntesis más empleado es el procedimiento de síntesis hidrotérmica. La síntesis hidrotérmica in situ requiere nucleación y crecimiento de cristales de zeolita en la superficie de un soporte. Esencialmente, el soporte poroso es sumergido en el gel precursor líquido, y la membrana es calentada bajo presión autógena (Figura 2.8). Usando este enfoque, los cristales crecen en todas las direcciones, dando como resultado membranas con crecimiento aleatorio de sus cristales. (Guisnet y Gilson, 2002). La gran ventaja de este procedimiento de síntesis es su simplicidad y que es fácil suprimir los defectos haciendo crecer una capa de zeolita más gruesa, donde cada nueva capa de cristales cubre los defectos en la capa anterior (Arruebo et al., 2008).

El tipo de zeolita formada puede estar influenciada por diversos factores, de especial importancia es la composición relación molar Si/Al de la solución precursora; concentración, pH, fuerza iónica, agentes estructurales, temperatura y tiempo de reacción. La adición de reactivos de dirección de estructura, tales como cationes orgánicos, puede conducir exclusivamente a estructuras de zeolita específicas, por ejemplo el ion tetrapropilamonio, TPA^+ conduce a estructuras de MFI o silicalita-1 (Kanellopoulos, 2000).

Después de la síntesis, la membrana es sujeta a caracterización y mediciones de permeación, dependiendo de los resultados obtenidos, se repite la síntesis hasta lograr el resultado deseado (Gorgojo et al., 2008).



Figura 2.8 Esquema de síntesis hidrotérmica in situ de una membrana de zeolita. El soporte para la película de zeolita se sumerge en la solución precursora dentro de la autoclave durante la síntesis. Adaptado de (Kanellopoulos, 2000).

El patrón de distribución de la zeolita al final de la síntesis hidrotérmica depende del tipo de soporte, del gel de síntesis precursor, y del procedimiento utilizado para ponerlos en contacto (Bernal et al., 2002).

2.3.3 Separación mediante membranas zeolíticas.

Debido al tamaño de poro, las zeolitas realizan la separación entre los componentes de mezclas líquidas o gaseosas en función de su tamaño molecular. Este comportamiento de tamizado molecular se produce cuando el tamaño de las aberturas de poro de la zeolita es similar a las dimensiones de las moléculas del gas. En la Tabla 2.5 se muestran diferentes membranas zeolíticas (MFI, LTA, FAU, MOR, DDR Y CHA) y su aplicación para separar ciertos compuestos con base en el diámetro de sus poros (Xiaoyao y Kang, 2015).

Tabla 2.5 Membranas zeolíticas típicas y sus aplicaciones potenciales. Adaptado de (Xiaoyao y Kang, 2015).

| Tipo de membrana zeolítica | Composición química | Diámetro de poro (nm) | Separación |
|----------------------------|--|-----------------------|---|
| MFI (ZSM-5 o silicalita-1) | ZSM-Five, Zeolite Sonony Mobil $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 27$) | 0.53-0.56 | $\text{H}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$, p-xileno |
| LTA (NaA) | Linde tipo A $[\text{Na}_{12}(\text{H}_2\text{O})_{27}]_8[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]_8$ | 0.42 | H_2O , alcohol |
| FAU (NaX, NaY) | Faujasita $[(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2)_{29}(\text{H}_2\text{O})_{240}][\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$ | 0.74 | H_2O , alcohol, CO_2 |
| MOR (mordenita) | Mordenita $[\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{24}][\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]$ | 0.65-0.70 | H_2O |
| DDR (Deca-dodecasil 3R) | Deca-dodecasil 3R $[(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N})_6(\text{N}_2)_9][\text{Si}_{120}\text{O}_{240}]$ $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N} = 1$ - aminoadamantano | 0.36-0.44 | H_2 |
| CHA (SAPO-34) | Chabacita $[\text{Ca}_6(\text{H}_2\text{O})_{40}][\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}]$ | 0.38 | CO_2 |

2.3.4 Mecanismos de difusión en membranas zeolíticas.

En la Tabla 2.6 se presenta una descripción general de los mecanismos de transporte en membranas porosas en función del tamaño de poro como son flujo viscoso, difusión molecular, difusión Knudsen y difusión superficial (Burggraaf y Cot, 1996).

Tabla 2.6 Regímenes de transporte en membranas porosas (Burggraaf y Cot, 1996).

| Tipo de transporte | Diámetro de poro |
|--|------------------|
| Flujo viscoso | > 20 nm |
| Difusión molecular | > 10 nm |
| Difusión Knudsen | 2-10 nm |
| Difusión superficial Condensación capilar Difusión en microporos | < 1.5 nm |

El factor de separación para estos mecanismos depende en gran medida de la distribución del tamaño de poro, la temperatura, la presión, e interacciones entre los gases que se separan y las superficies de la membrana como se puede observar en la Figura 2.9 (Falconer et al., 1995).

Las propiedades del flujo de gas en medios porosos dependen de la relación de número de colisiones molécula-molécula con las colisiones molécula-pared. El número Knudsen (Kn) es un parámetro característico que define diferentes regiones de esta relación. Su valor se define por $Kn = \lambda / dp$ con; λ es el promedio del recorrido libre de las moléculas de gas (recorrido de las moléculas con colisiones entre ellas) y dp el diámetro de poro característico (Burggraaf y Cot, 1996).

La difusión de Knudsen ocurre si el camino libre medio de las moléculas es mucho más grande que el tamaño de poro dp de un material poroso a través del cual la molécula se difunde (Keizer et al., 1995) ($Kn \gg 1$, $\lambda \gg dp$), es decir, cuando la probabilidad de colisionar con las paredes de los poros es alta en comparación con las colisiones entre moléculas (Jareman et al., 2004).

En el flujo viscoso el número de colisiones intermoleculares es fuertemente dominante ($Kn \ll 1$) (Burggraaf y Cot, 1996), el recorrido libre medio para la molécula difusora es más pequeño que el diámetro de los poros de la membrana ($\lambda \ll dp$), por lo que cuando se aplica un gradiente de presión entre las dos caras de la membrana se genera un flujo viscoso (Jareman et al., 2004).

En la condensación capilar sí uno de los componentes de una mezcla es un vapor condensable y si los poros son suficientemente pequeños, el condensado puede bloquear la difusión de la fase gaseosa a través de los poros (Falconer et al., 1995).

Las membranas de tamiz molecular pueden producir altos factores de separación permitiendo que las moléculas pequeñas se difundan, mientras que esencialmente excluyen moléculas más grandes (Falconer et al., 1995).

Un proceso que puede ocurrir en paralelo con la difusión de Knudsen es la difusión superficial. Un gas puede quimisorberse o fisisorberse en las paredes de los poros y migrar a lo largo de la

superficie. La difusión de la superficie aumenta la permeabilidad de los componentes más fuertemente adsorbidos en una mezcla difusa y simultáneamente reduce la permeabilidad de los otros componentes al disminuir el diámetro de poro efectivo (Falconer et al., 1995).

La fisisorción corresponde a una interacción electrostática entre la partícula gaseosa y los átomos superficiales del sólido. Ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre un átomo o una molécula y la superficie. La quimisorción corresponde a una interacción de tipo químico, en la que los electrones de enlace entre el gas y el sólido experimentan un reordenamiento y los orbitales respectivos cambian de forma o grado de ocupación. En la quimisorción el calor molar de adsorción es del orden de 40-800 KJ/mol, en la fisisorción el calor molar de adsorción es menor (Carballo, 2002).

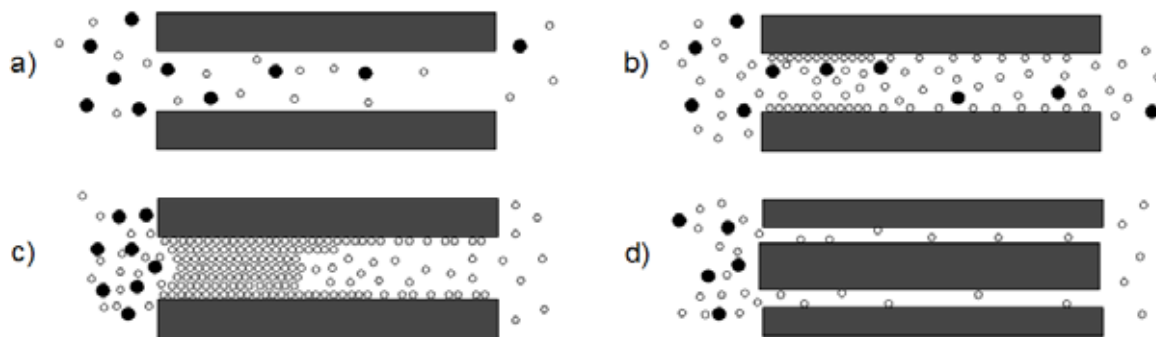


Figura 2.9 Representación esquemática de los mecanismos de transporte en membranas porosas: a) difusión Knudsen, b) difusión superficial, c) Condensación capilar y d) tamizado molecular. Adaptado de (Falconer et al., 1995).

Bakker et al., (1997) analizaron el comportamiento de algunos hidrocarburos ligeros (etano, propano y n-butano), gases nobles (He, Ne, Ar, Kr y Xe) y gases inorgánicos (CO_2 , N_2 , CO , H_2 y SF_6) a través de la zeolita silicalita-1 en un rango de temperaturas de 200 a 600 K. Mostraron que para la silicalita-1 dos diferentes regímenes de transporte de estos gases son posibles dependiendo de la temperatura. Para bajas temperaturas (200 a ≈ 325 K) el transporte tiene lugar por difusión en fase adsorbida y conforme la temperatura aumenta, la cantidad adsorbida disminuye y el transporte de masa es predominantemente por difusión gaseosa activada. El primero se denomina difusión superficial, y este último como difusión traslacional de gas. En la fase adsorbida, el transporte de masa tiene lugar por el salto de las moléculas (desplazamiento) entre sitios de adsorción (Bakker et al., 1997).

La permeabilidad de un gas en una membrana de silicalita-1 se calcula aplicando un balance de masa sobre la membrana, en el estado estacionario. El flux a través de la membrana cambia con la temperatura. Por lo tanto, hay una diferencia de presión parcial sobre la membrana conforme la temperatura cambia (Bakker et al., 1997).

Los datos de transporte en las membranas se pueden expresar en términos de flux ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) o como flujo normalizado por unidad de presión ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$) (Burggraaf y Cot, 1996).

2.4 Secuestro de CO₂.

El secuestro o captura de CO₂ se pueden agrupar en dos amplias categorías: secuestro abiótico y biótico.

Secuestro biótico de CO₂, basado en su eliminación de la atmósfera a través de la fotosíntesis, es un proceso natural. Hay numerosos beneficios de la tierra dado el secuestro biótico de carbono. Algunos son: (i) mejora de la calidad de los recursos de suelo y agua, (ii) disminución de las pérdidas de nutrientes de los ecosistemas, (iii) reducción de la erosión del suelo, (iv) mejora del hábitat de vida la silvestre, (v) mayor conservación del agua, (vi) restauración de suelos degradados. En contraste, el secuestro abiótico es un proceso de ingeniería. La tecnología para inyección profunda en el océano, estratos geológicos, minas de carbón y pozos de petróleo, etc. En el presente, estas técnicas son costosas y el CO₂ inyectado es propenso a las fugas. Además del alto costo, los problemas de medición y monitoreo, impactos ecológicos adversos y medidas regulatorias deben ser desarrolladas e implementadas. Sin embargo, la capacidad de absorción de las técnicas abióticas son extremadamente grandes (miles de giga toneladas de carbono) (Rattan, 2008).

Debido a la capacidad de captura de las técnicas abióticas, este estudio se centrará en este tipo de tecnologías.

2.4.1 Tecnologías de secuestro de CO₂.

El almacenamiento o secuestro de CO₂, se puede lograr a través del secuestro geológico, secuestro oceánico, uso industrial y secuestro mineral. Las ventajas, desventajas y costos asociados con estas opciones de almacenamiento se muestran en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7 Resumen de metodologías para el almacenamiento de CO₂, adaptado de (Bobicki et al., 2012).

| Método de almacenamiento de CO₂ | Ventajas | Desventajas | Costo^a (US \$/Ton CO₂ almacenado) |
|---|---|---|--|
| Secuestro geológico | <ul style="list-style-type: none"> * Factible a gran escala * Capacidad de almacenamiento sustancial conocida * Amplia experiencia * Bajo costo | <ul style="list-style-type: none"> * Monitoreo necesario * Fuga posible | 0.5-8.0 (almacenamiento) 0.1-0.3 (monitoreo) |
| Secuestro oceánico | <ul style="list-style-type: none"> * Gran capacidad de almacenamiento | <ul style="list-style-type: none"> * Almacenamiento temporal * Posibles efectos nocivos sobre microbios y biota acuáticos | 6-31 (Tubería) 12-16 (Otros) |
| Uso industrial | <ul style="list-style-type: none"> * CO₂ incorporado en productos valiosos | <ul style="list-style-type: none"> * Capacidad de almacenamiento limitada * Tiempo de almacenamiento más corto | |
| Secuestro mineral (Carbonatación) | <ul style="list-style-type: none"> * Única forma conocida de almacenamiento permanente * Se requieren minerales disponibles en cantidades capaces de unir todo el carbono ligado al combustible fósil * Productos de carbonatación ambientalmente benignos | <ul style="list-style-type: none"> * Alto costo | 50-100 |

^a no incluye costos de captura

2.4.1.1 Secuestro geológico

El almacenamiento de CO₂ geológico implica la inyección de CO₂ en formaciones geológicas profundas (zonas de inyección) cubiertas por un sellado competente y trampas geológicas que evitarán que el CO₂ escape. El almacenamiento geológico de petróleo, gas y CO₂ en las profundidades del subsuelo ha sido natural por millones de años (NETL, 2011).

Los reservorios para almacenar CO₂ deben tener una porosidad, permeabilidad y una profundidad adecuadas para retener al compuesto permanentemente. Generalmente se buscan formaciones asociadas con una capa impermeable en la parte superior que impida la fuga de CO₂. El comportamiento de CO₂ varía con respecto a la profundidad, a partir de los 800 m en adelante se comporta como un líquido, manteniendo su volumen y densidad constantes, lo que facilita su almacenamiento (SENER, 2012).

Tres tipos de formaciones geológicas que han sido objeto de una amplia consideración para el almacenamiento geológico de CO₂ son: yacimientos de petróleo y gas, formaciones salinas profundas y capas de carbón inexplorables. En cada caso, el almacenamiento geológico de CO₂ se consigue mediante su inyección en forma condensada en una formación rocosa subterránea (IPCC, 2005).

El almacenamiento en los yacimientos de petróleo y gas agotados se realiza llenando con CO₂ los espacios que ha dejado el gas o aceite extraído y en yacimientos no agotados se realiza la denominada recuperación mejorada de hidrocarburos (EOR por sus siglas en inglés, Enhanced Oil Recovery) el cual consiste en términos generales en introducir CO₂ aumentando la presión del yacimiento, con lo cual se obtiene volúmenes de gas o aceite adicionales. Por el producto obtenido de este proceso, que tiene un valor económico importante (SENER, 2012). Desde hace más de 40 años la industria petrolera realiza inyección de CO₂ en depósitos de petróleo agotados para la recuperación de producto adicional a través de su recuperación mejorada (NETL, 2011).

El almacenamiento del gas en acuíferos que por su salinidad no tengan posibilidades de utilizarse por el hombre si bien no ofrece un subproducto con valor económico como en el caso anterior, es el que más potencial tiene por su importante capacidad de almacenamiento en la corteza terrestre; aunque es necesario disponer de una formación rocosa con suficiente permeabilidad y saturada de agua con grandes concentraciones de sales. Es así como se utilizan formaciones de areniscas, arenas o calizas cársticas, las cuales se encuentran a profundidades mayores a los 800 metros bajo el nivel del mar, a esa profundidad el CO₂ existe en su fase densa como líquido y ocupa mucho menos poros (volumen) que en su fase gaseosa. Se inyecta CO₂ en los espacios porosos de la roca del depósito, desplazando gran parte del fluido de los poros y se usan cubiertas con rocas o sedimentos arcillosos que garanticen el confinamiento del depósito. La cubierta de roca, es una capa impermeable de baja porosidad que evita que el CO₂ migre verticalmente y así el CO₂ queda atrapado en la parte superior del depósito debajo de la cubierta de roca (SENER, 2012, Bentham y Kirby, 2005).

En el depósito que tiene lugar en los mantos de carbón económicamente inexplorables la captura se logra mediante la adsorción preferencial de CO₂ gaseoso en la matriz de carbón debido a su mayor afinidad que el metano. La inyección de CO₂ en lechos de carbón profundos y poco económicos tiene la ventaja adicional de que libera de la matriz de carbón el metano que se puede producir en un proceso llamado recuperación mejorada de metano en el lecho de carbón. Aunque el metano, es un gas de efecto invernadero más potente que el CO₂, es el combustible fósil más limpio disponible y puede usarse en lugar de carbón o petróleo para la generación de energía (Bachu, 2001).

2.4.1.2 Secuestro oceánico

El almacenamiento oceánico podría llevarse a cabo de dos formas: mediante la inyección y disolución de CO₂ en la columna de agua (por lo general, a más de 1 000 metros de profundidad) por medio de un gasoducto fijo o un buque en desplazamiento, o mediante el depósito de CO₂ por medio de un gasoducto fijo o una plataforma marítima en el fondo oceánico a más de 3 000 m de profundidad, donde el CO₂ tiene mayor densidad que el agua y se espera que forme un "lago" que retrasaría la disolución de CO₂ en el entorno (IPCC, 2005).

Para ser estable el CO₂ debe inyectarse a grandes profundidades. Puede ser inyectado en el océano por uno de las siguientes técnicas: (i) se inyecta debajo de 1000 m de un colector que yace en el fondo del océano, y siendo más ligero que el agua, se eleva a aproximadamente 1000 m de profundidad formando un penacho de gotitas; (ii) es también inyectado como una mezcla más densa de CO₂-agua de mar en 500-1000 m de profundidad, y la mezcla se hunde en el océano más

profundo; (iii) se descarga de una tubería grande remolcado detrás de un barco; y (iv) se bombea a un depresión en el fondo del océano formando un lago de CO₂ (Figura 2.10) (Rattan, 2008).

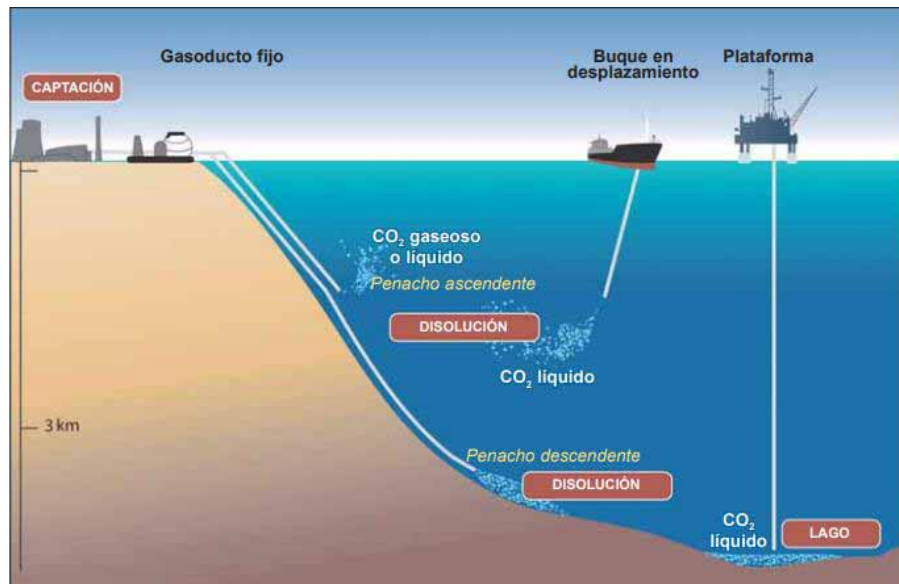


Figura 2.10 Visión general de conceptos de almacenamiento oceánico (IPCC, 2005).

De forma natural el océano absorbe el 30% del CO₂ atmosférico. El CO₂ se combina con el agua del océano, levemente alcalina, y forma ácido carbónico (H₂CO₃), permaneciendo parte del mismo como tal compuesto. En el medio acuático, el ácido carbónico libera ión hidrógeno (H⁺) y se producen ión bicarbonato (HCO⁻³) y el ión carbonato (CO₃²⁻), resultando una mezcla de compuestos de carbono y iones donde el ión bicarbonato es mayoritario. De dichos procesos resulta un incremento de la concentración de ión hidrógeno, resultando una disminución de 0.1 unidades de pH en las aguas superficiales oceánicas, en relación con los valores de la época preindustrial (Figuerola, 2007).

Por lo tanto, la adición de CO₂ al océano o la formación de depósitos de CO₂ líquido en el fondo oceánico a escala industrial alterarán el medio químico local. Estudios han demostrado que las altas concentraciones de CO₂ causarían mortalidad entre los organismos oceánicos. Los efectos del CO₂ en los organismos marinos tendrán repercusiones en el ecosistema. Los efectos crónicos de la inyección directa de CO₂ en el océano sobre ecosistemas de amplias zonas oceánicas y a largo plazo aún no han sido estudiados (IPCC, 2005).

2.4.1.3 Uso industrial

Es altamente deseable desarrollar alternativas que puedan utilizar el CO₂ capturado o convertirlo en un producto útil, como un combustible, químico o plástico, y compensar con los ingresos del uso una parte del costo de captura. Aunque el uso de CO₂ tiene cierto potencial para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero de la atmósfera, se requiere un análisis cuidadoso para garantizar que un esquema de utilización de CO₂ propuesto realmente reduce las emisiones netas de CO₂ (NETL, 2011).

Los usos industriales del CO₂ comprenden los procesos químicos y biológicos en que el CO₂ actúa como reactivo, por ejemplo, los que se utilizan para la producción de urea y metanol, así como diversas aplicaciones tecnológicas que usan directamente el CO₂, como en el sector hortícola, la

refrigeración, el envasado de alimentos, la soldadura, las bebidas y los extintores de incendios. La mayor parte (dos terceras partes del total) se utiliza para producir urea, que se emplea en la fabricación de fertilizantes y otros productos (IPCC, 2005).

En la Figura 2.11 se muestran algunas alternativas de uso del CO₂ después de su captura.

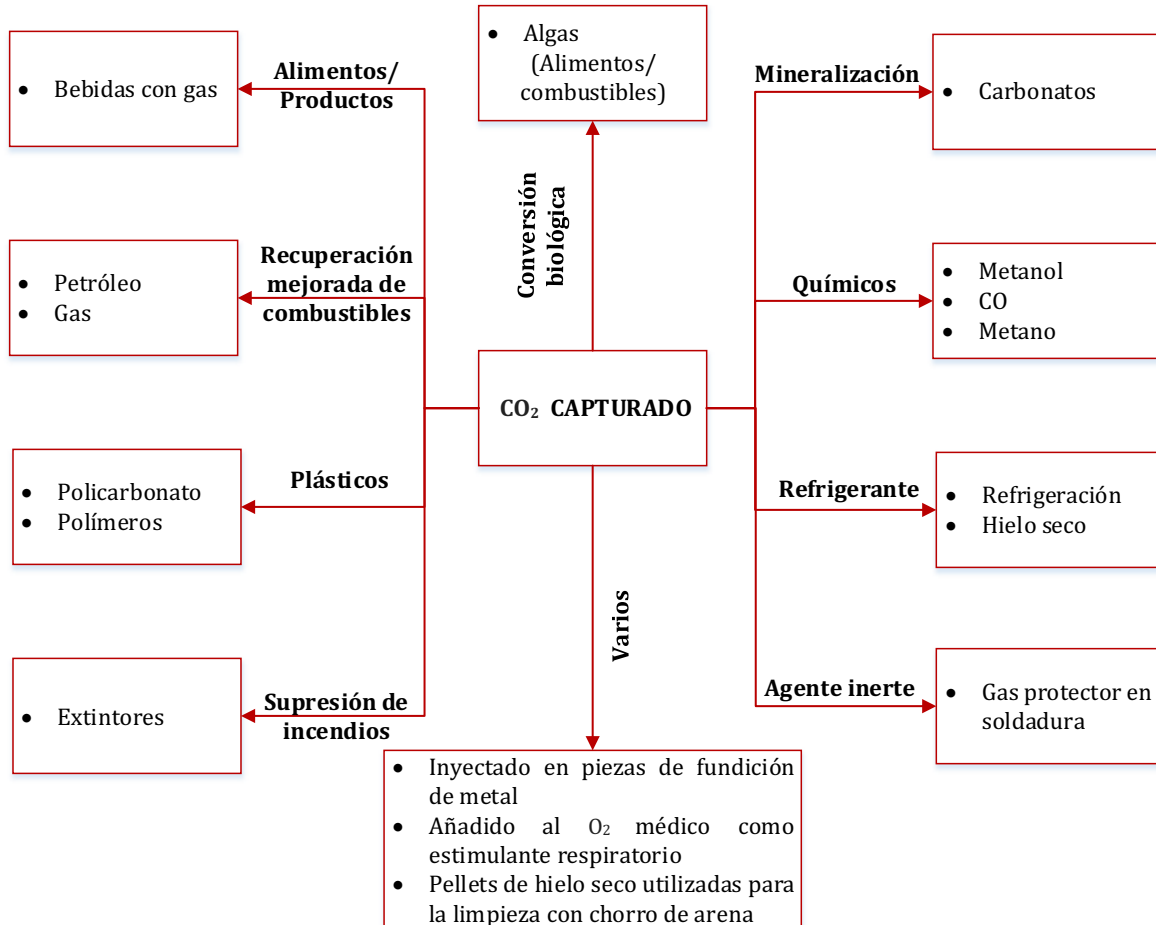


Figura 2.11 Esquema ilustrativo del uso del CO₂, adaptado de (NETL, 2011).

2.4.1.4 Carbonatación de CO₂

La carbonatación mineral implica la formación de carbonatos sólidos, basados en una reacción entre el dióxido de carbono y los óxidos alcalinos/alcalinotérreos, que se pueden encontrar tanto en rocas naturales y en numerosas fuentes de residuos industriales, como las escorias de metalurgia, cenizas de incineración y jales mineros (Patricio et al., 2017). Con algunas excepciones, los metales requeridos son cationes divalentes, incluyendo Ca²⁺, Mg²⁺ y Fe²⁺ (Reynir et al., 2010).

El grupo aniónico (CO₃²⁻) es la unidad estructural de los carbonatos, siendo un complejo fuertemente enlazado. Los carbonatos anhidros importantes pertenecen a tres grupos isoestructurales: el grupo de la calcita, el del aragonito y el grupo de la dolomita (Klein y Huribut, 1996).

En el grupo de la calcita, además del carbonato de calcio, se incluyen los carbonatos de Mg (magnesita), Fe (siderita), Mn (rodocrosita) y Zn (smithsonita). Por su parte, el grupo del aragonito, también incluye un carbonato de calcio, incorpora minerales de Ba (witherita), Sr (estroncianita) o Pb (cerusita). Finalmente el grupo de la dolomita incluye carbonato cálcico-magnésico y los de Ca-Fe (ankerita). Otros carbonatos presentan en su estructura, además del grupo carbonato, grupos OH, y se denominan básicos; es el caso de los minerales de cobre, malaquita y azurita (Tabla 2.8) (Carretero y Pozo, 2007).

Tabla 2.8 Grupos de carbonatos (Klein y Huribut, 1996).

| CARBONATOS | | | | | | | |
|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|----------------------|-------------------------------------|--------------------|---|
| Grupo de la calcita | | Grupo del aragonito | | Grupo de la dolomita | | Carbonatos básicos | |
| Calcita | CaCO ₃ | Aragonito | CaCO ₃ | Dolomita | CaMg(CO ₃) ₂ | Malaquita | Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ |
| Magnesita | MgCO ₃ | Witherita | BaCO ₃ | Ankerita | CaFe(CO ₃) ₂ | Azurita | Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ |
| Siderita | FeCO ₃ | Estroñcianita | SrCO ₃ | | | | |
| Rodocrosita | MnCO ₃ | Cerusita | PbCO ₃ | | | | |
| Smithsonita | ZnCO ₃ | | | | | | |

La gama de aplicación industrial de los carbonatos es amplia y diversa. Por ejemplo; El SrCO₃ es usado en el refinamiento de azúcar, en cohetes militares y para preparar otras sales de estroncio. El uso más común es como un colorante de fuegos artificiales de bajo costo. El BaCO₃ se utiliza para inmovilizar muchas sales solubles en agua en la fabricación de ladrillos rojos, en la industria del vidrio se agrega para mejorar el índice de refracción del vidrio óptico y también para disminuir la viscosidad del vidrio fundido, se usa en la fabricación de tubos de imagen de televisión y papel fotográfico. Muchas sales de bario se preparan a partir de carbonato de bario. El MgCO₃ se usa como agente de refuerzo en caucho de neopreno, también como agente secante y para la retención de color en alimentos y en cosmética, además se usa como un antiácido en medicina, como un aditivo a la sal de mesa y como material de partida para producir varios compuestos de magnesio (Ropp, 2012).

La carbonatación implica una reacción líquido-gas por la cual se forman carbonatos tales como calcita (CaCO₃), dolomita (CaMg(CO₃)₂), magnesita (MgCO₃), entre otros (Yurramendi et al., 2011). Las fuentes de cationes más abundantes para este proceso son minerales y cristales de silicato (Reynir et al., 2010).

En la Tabla 2.9 se presentan algunas fuentes potenciales de metales divalentes para realizar la carbonatación del CO₂ (wallastonita, forsterita, serpentina/crisotilo, anortita y vidrio basáltico); y la Tabla 2.10 muestra los minerales formados con el CO₂ con cada fuente mencionada en la Tabla 2.9 (calcita, magnesita, dawsonita, siderita y ankerita).

Tabla 2.9 Fuentes potenciales de metales divalentes para realizar la carbonatación del CO₂ (Oelkers et al., 2008).

| Sólido | Fórmula química | Toneladas requeridas para secuestrar una Ton de Carbón |
|--|---|--|
| Wollastonita | CaSiO ₃ | 9.68 ^a |
| Forsterita | Mg ₂ SiO ₄ | 5.86 ^b |
| Serpentina/crisotilo | Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ | 7.69 ^b |
| Anortita | CaAl ₂ Si ₂ O ₈ | 23.1 ^a |
| Vidrio basáltico | Na _{0.08} K _{0.008} Fe(II) _{0.17} Mg _{0.28} Ca _{0.26} Al _{0.36} Fe(III) _{0.02} Si _{10.02} O _{3.42} | 8.76 ^c |
| ^a como calcita; ^b como magnesita; ^c suponiendo que todo el Ca, Mg y Fe se convierten en calcita, magnesita y siderita | | |

Tabla 2.10 Minerales formados con el CO₂ a partir de las fuentes potenciales (Tabla 2.9) (Oelkers et al., 2008).

| Mineral | Fórmula | Masa producida por Ton de C (Ton) | Volumen producido por Ton de C (m ³) |
|-----------|---|-----------------------------------|--|
| Calcita | CaCO ₃ | 8.34 | 3.08 |
| Magnesita | MgCO ₃ | 7.02 | 2.36 |
| Dawsonita | NaAl(CO ₃)(OH) ₂ | 12.00 | 4.95 |
| Siderita | FeCO ₃ | 9.65 | 2.49 |
| Ankerita | Ca(FeMg)(CO ₃) ₂ | 8.60 | 2.81 |

Las rutas del proceso de carbonatación pueden ser ex situ o in situ. Las tecnologías de carbonatación mineral ex situ han sido divididas en métodos directos e indirectos. En los métodos directos, el mineral es carbonatado en un paso, mientras en métodos indirectos, el componente reactivo (como son Ca o Mg, como iones u óxidos e hidróxidos) primero es extraído de la matriz mineral y después carbonatado en una etapa separada. El producto final de la carbonatación mineral indirecta es usualmente un carbonato puro (Olajire, 2013).

En la Tabla 2.11 se puede observar el resumen de las rutas del proceso de secuestro mineral de carbono directas e indirectas.

Tabla 2.11 Resumen de las rutas del proceso de secuestro mineral de carbono, adaptado de (Bobicki et al., 2012).

| Métodos de secuestro mineral de carbono | | Características |
|---|-------------------------|---|
| Carbonatación directa | Gas-sólido | <ul style="list-style-type: none"> * CO₂ reaccionado con mineral en una reacción gas-sólido * Método más simple de carbonatación mineral * No es factible para los minerales de silicato |
| | Acuoso | <ul style="list-style-type: none"> * CO₂ reacciona con minerales en suspensión acuosa * Requiere tratamiento previo * La técnica más prometedora |
| Carbonatación indirecta | Extracción con HCl | <ul style="list-style-type: none"> * Ion metálico extraído del mineral usando HCl * Iones metálicos precipitados como hidróxido para carbonatación * HCl recuperado * Uso intensivo de energía |
| | Extracción con ácidos | <ul style="list-style-type: none"> * Ácidos utilizados para extraer el ion metálico de minerales * Varios ácidos usados * Alcanza altas conversiones de carbonato * Múltiples pasos de proceso permiten separar contaminantes, dando como resultado un producto de carbonatación puro |
| | Extracción con amoníaco | <ul style="list-style-type: none"> * Sales de amoníaco utilizadas para extraer iones de metales de rocas de silicato para carbonatación * Lixiviación selectiva metales alcalinos térreos * Posible recuperación de reactivos * Alcanza conversiones de carbonatos razonables |
| | Extracción caustica | <ul style="list-style-type: none"> * Sólido cáustico utilizado para extraer iones metálicos de rocas de silicato para carbonatación * No es una técnica prometedora |

La carbonatación mineral se lleva a cabo mejor en una solución acuosa. Para un proceso que ocurre naturalmente en el caso del silicato (erosión del silicato), su cinética es muy lenta y la reacción global es exotérmica. La limitación de la velocidad es la disolución del silicato (Prigibbe et al., 2009).

La presencia de agua aumenta significativamente la velocidad de reacción de los procesos de carbonatación (Huijgen y Comans, 2004). El CO₂ disuelto reacciona con el agua formando ácido carbónico y sus productos de disociación, bicarbonato y carbonato (Hernández, 2007):



Las especies predominantes formadas por el CO₂ disuelto en el agua dependen del pH. Esto se muestra mejor en un diagrama de distribución de especies. Para el CO₂ en solución acuosa, el diagrama es una serie de gráficas de las fracciones presentes como CO₂ (H₂CO₃), HCO₃⁻, CO₃²⁻ como función del pH (Figura 2.12) (Manahan, 2006).

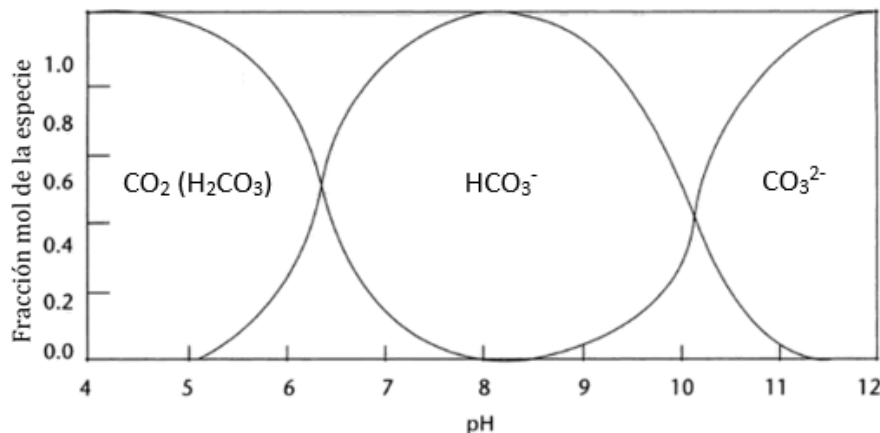
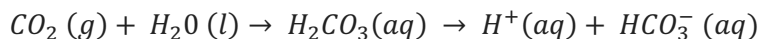
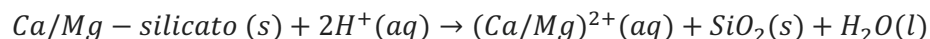


Figura 2.12 Diagrama de distribución de las especies para el sistema CO₂ (H₂CO₃), HCO₃⁻, CO₃²⁻ en el agua adaptado de (Manahan, 2006).

De acuerdo a Huijgen y Comans, 2004, el proceso de secuestro mineral acuoso de CO₂ consta de tres pasos. Las tres reacciones tienen lugar simultáneamente en un reactor. En primer lugar, el dióxido de carbono se disuelve en la fase acuosa dando como resultado un ambiente ligeramente ácido con HCO₃⁻ como la especie carbonatada dominante.



En segundo lugar, Ca / Mg (o algún otro metal alcalino/alcalinotérreo) obtenidos de la matriz mineral, es facilitados por los protones presentes



Finalmente se obtiene carbonato de calcio o magnesio precipitados



La solubilidad de los gases generalmente disminuye con el aumento de temperatura y salinidad, y aumenta con el aumento de presión. Cuando se aumenta la concentración de CO₂, la reacción se mueve hacia la derecha, la concentración de H⁺ aumenta y el pH disminuye (Hernández, 2007).

A pesar de que la tecnología de carbonatación mineral presenta desventajas como la penalización energética, costos asociados demasiado altos, muchos problemas de proceso aún no resueltos, entre otros, presenta grandes ventajas como son:

- * Estabilidad a largo plazo, la carbonatación mineral es un proceso natural que se sabe produce material ambientalmente seguro y estable.
- * La producción de carbonatos minerales asegura una fijación permanente en lugar de almacenamiento temporal del CO₂, garantizando así que no haya problemas legados para las generaciones futuras.
- * El proceso global es exotérmico y, por lo tanto, tiene el potencial de ser económicamente viable.
- * Tiene potencial para producir valor añadido a los subproductos durante el proceso de carbonatación que puede compensar aún más sus costos (Goldberg et al., 2001, Olajire, 2013).

3 Justificación

El CO₂ representa el mayor porcentaje del total de emisiones de GEI emitidas a la atmósfera por actividades antropogénicas. Debido a los efectos negativos que causa el incremento de su concentración en el ambiente tales como: calentamiento global, cambio climático y acidificación de los océanos, surge la necesidad de desarrollar e implementar tecnologías de control y disminución de sus emisiones.

Entre las tecnologías desarrolladas se encuentra la separación y captura post-combustión. Considerando que los gases post-combustión presentan altas temperaturas de salida, es necesario utilizar materiales para su separación resistentes a temperaturas elevadas y que además, sean eficientes para la separación del CO₂; debido a su estabilidad química, térmica y mecánica, las membranas zeolíticas son consideradas como una opción viable para este proceso. Además, la formación de carbonatos a partir de reacciones de carbonatación entre el CO₂ y cationes alcalinos/alcalinos térreos, es una opción que permite secuestrar el CO₂ aislándolo permanentemente de la atmósfera y obteniendo un producto sólido estable con posible valor comercial.

Por lo tanto, este estudio propone el desarrollo y evaluación de una tecnología de separación de CO₂ proveniente de una mezcla de gases de poscombustión mediante una membrana zeolítica, y el secuestro del CO₂ de bajos caudales volumétricos mediante reacciones de carbonatación con diferentes soluciones alcalinas, pretendiendo que la tecnología tenga como beneficio el aprovechamiento de los productos de la captura y el control y reducción de emisiones de CO₂.

4 Objetivos

4.1 Objetivo general

Desarrollar y evaluar una tecnología de separación y captura de CO₂ proveniente de una mezcla de gases de post- combustión mediante una membrana zeolítica.

4.2 Objetivos específicos

- * Sintetizar y caracterizar la membrana zeolítica.
- * Evaluar la permeación y selectividad de CO₂ en la membrana zeolítica.
- * Evaluar y cuantificar la adsorción y/o reacción del CO₂ con diversos compuestos alcalinos.

5 Hipótesis

La separación de CO₂ proveniente de una mezcla de gases post-combustión puede realizarse mediante una membrana zeolítica modificada con litio y capturarse como un sólido mineralizado de utilidad comercial, como una alternativa de control de emisiones de CO₂ a la atmósfera.

6 Materiales, reactivos y equipos

Materiales

- * Soporte cerámico comercial de γ -alúmina (Excekia).

Reactivos

- * Dióxido de silicio, SiO₂, aerosil degusa.
- * Hidróxido de tetrapropilamonio, TPAOH, 1M, sigma aldrich.
- * Carbonato de litio, Li₂CO₃, Merck.
- * Hidróxido de estroncio, Sr(OH)₂·8H₂O, 97%, sigma aldrich.
- * Hidróxido de bario, Ba(OH)₂·8H₂O, 95%, sigma aldrich.
- * Nitrato de magnesio, Mg(NO₃)₂·6H₂O, 99%, sigma aldrich.
- * Hidróxido de sodio, NaOH, 97%, pellets, sigma aldrich.

Gases

- * Nitrógeno grado cromatográfico grado alta pureza 99.99% INFRA.
- * Dióxido de carbono grado alta pureza 99.998% INFRA.

Equipos de caracterización

- * Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) modelo Supra 55VP, marca Carl Zeiss, acoplado con un detector Si/Li para análisis de espectroscopia dispersiva de energía (SEM/EDS).
- * Difractómetro de Rayos X (XRD), marca Philips, modelo X'Pert.
- * Difractómetro de Rayos X (XRD), marca PANalytical, modelo X'Pert Pro.
- * Espectroscopio de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), marca Varian, modelo Excalibur 3600.
- * Analizador de energía SPECS PHOIBOS 150 9MCD con detector Multi-Channeltron (9 canales) para XPS y UPS con sistema UHV (presión aproximada de 10⁻¹⁰ mbar), fuente de rayos X de Aluminio no monocromática 200W-12Kv.
- * Sistema automático de caracterización de catalizadores, marca BEL Japan, modelo BelCat.
- * Termobalanza TGA, analizador termo gravimétrico, marca Perkin Elmer, modelo TGA 7.

7 Desarrollo experimental

Para el desarrollo de este proyecto se sintetizó una membrana zeolítica de silicalita-1, en ella se realizaron pruebas de permeación y separación de gases a diferentes temperaturas y presiones de alimentación, posteriormente fue modificada superficialmente para realizar pruebas de separación de gases esperando obtener una mayor selectividad del CO₂. Finalmente se realizó la captura del CO₂ a través de su carbonatación con diferentes soluciones alcalinas.

El desglose de estas actividades se muestra en el siguiente diagrama de flujo (Figura 7.1) y se describe en los siguientes apartados.

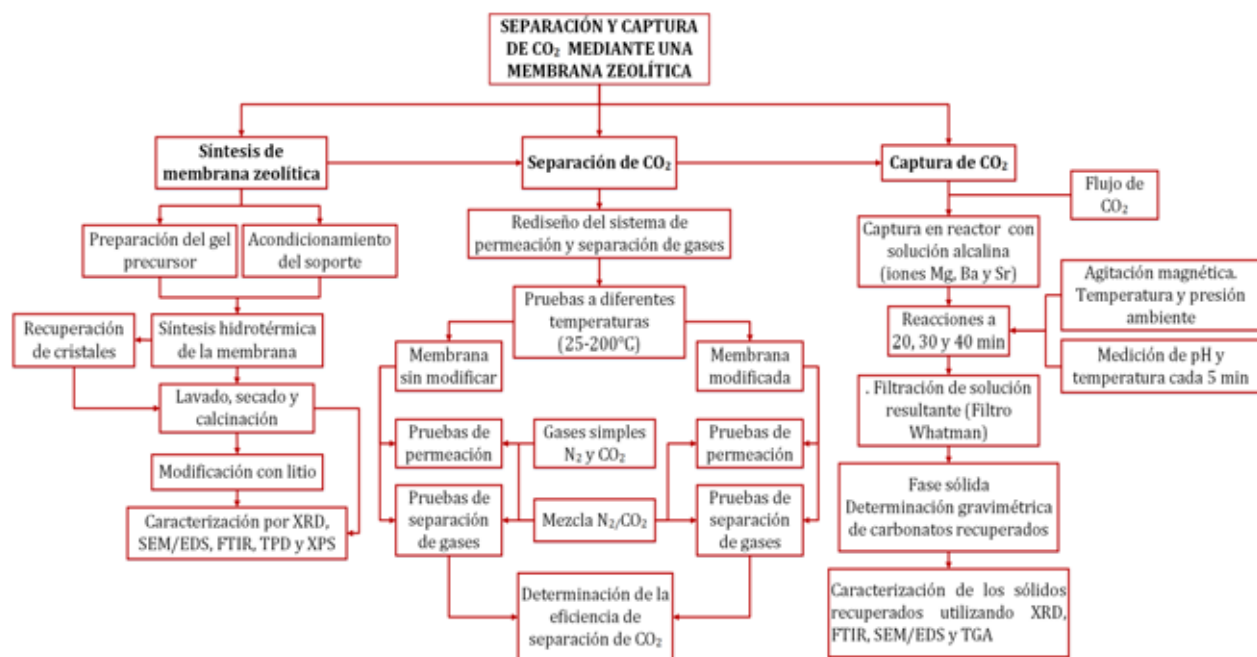


Figura 7.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental del proyecto: Separación y captura de CO₂ mediante una membrana zeolítica.

7.1 Membrana zeolítica.

Para realizar la separación selectiva del CO₂, se sintetizó hidrotérmicamente una película de silicalita-1 sobre un soporte comercial de gama alúmina, (membrana zeolítica). Posteriormente la membrana se modificó con litio con el objetivo de obtener mayor selectividad, como ya se ha reportado (Lara, 2012).

7.1.1 Síntesis de la membrana zeolítica.

7.1.1.1 Preparación del gel de síntesis.

Para la preparación del gel de síntesis se utilizó dióxido de silicio (SiO₂, aerosil degusa) como fuente de sílice, hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, 1M, Aldrich) como agente estructurante y agua desionizada. Se agregaron lentamente y de forma continua 2.5 g de SiO₂ a 25 ml de TPAOH, durante la disolución se adicionaron 5 ml de agua con base a los requerimientos del gel, hasta adicionar un volumen total de 40 ml de agua. El gel de síntesis se dejó madurar a temperatura ambiente y con agitación magnética continua durante 72 horas. Después de este tiempo, el gel se filtró por vacío (Figura 7.2).



Figura 7.2 Proceso de preparación del gel de síntesis. a) Adición de SiO_2 al TPAOH b) Maduración del gel (agitación magnética 72 horas) c) Filtración del gel.

7.1.1.2 Acondicionamiento del soporte γ -alúmina.

La síntesis de la membrana de silicalita-1 se realizó sobre un soporte cerámico comercial de γ -alúmina (Excequia). El soporte tubular monocanal, tiene 15 cm de longitud y se encuentra impermeabilizado de los extremos (1.5 cm cada extremo), diámetro exterior de 10 mm e interior de 7 mm.

Se realizó una limpieza del soporte con acetona y agua desionizada en baño ultrasónico (Branson 2510R-MTH) durante 20 min. Posteriormente, el soporte se dejó secar a 100°C con vacío durante tres horas en una estufa Barnstead modelo 3608. Antes de la síntesis, el soporte se dejó enfriar en un desecador hasta temperatura ambiente.

Finamente la pared externa del soporte se cubrió con cinta de teflón para realizar la síntesis hidrotérmica y permitir el crecimiento de los cristales solo en la pared interna del soporte formando una película de silicalita-1.

El proceso de acondicionamiento descrito anteriormente se puede observar en la Figura 7.3.



Figura 7.3 Proceso de acondicionamiento del soporte γ -alúmina.

7.1.1.3 Síntesis hidrotérmica.

La síntesis hidrotérmica se realizó introduciendo el soporte tubular (cubierto de la pared externa) en un inserto de teflón (resistente a la alcalinidad del gel) y se agregó el gel de síntesis procurando que el soporte quedará completamente sumergido. El inserto se cerró herméticamente y se colocó dentro de una autoclave de acero inoxidable. La autoclave previamente cerrada se introdujo a la estufa para realizar la síntesis a 170°C y presión autógena, durante 72 horas (Figura 7.4). Este procedimiento se realizó 4 veces más para asegurar la formación de una película homogénea de silicalita-1 sobre la pared interna del soporte.

Se incluyó un testigo, que consta de un soporte tubular de las mismas características que el usado en la síntesis de la membrana, pero de 5 cm de longitud, se realizó el mismo procedimiento de síntesis, bajo las mismas condiciones y al mismo tiempo, utilizando el mismo gel de síntesis (Figura 7.4). El objetivo de incluir este testigo fue obtener información estructural, morfológica y característica del material formado en la síntesis mediante la aplicación de técnicas de caracterización.



Figura 7.4 Proceso de síntesis hidrotérmica de membrana zeolítica de silicalita-1.

7.1.1.4 Obtención de la membrana y recuperación de cristales.

Concluido el tiempo de síntesis, se retiró la cinta de teflón del exterior del soporte y se procedió a realizar un cepillado por el interior con un escobillón de cerda dura y lavado con agua desionizada con la finalidad de desprender los cristales de silicalita-1 que no lograron incorporarse homogéneamente a la superficie del soporte.

El agua de lavado con los cristales de silicalita-1 fue filtrada con papel filtro Whatman número 5, a vacío, los cristales recuperados en la filtración fueron secados a 100°C por 24 horas (estufa Barnstead modelo 3608), después calcinados a 550°C durante 3 horas con rampa de calentamiento de 3°C/min en atmósfera de aire, finalmente fueron molidos en mortero de ágata para reducir el tamaño y permitir su caracterización mediante diferentes técnicas. La membrana se dejó secar a

100°C por 24 horas, posteriormente se calcinó a 550°C durante 3 horas con una rampa de calentamiento de 3°C/min y en atmósfera de aire en un horno tubular (Tube Furnace 21100) para retirar el agente estructurante de los poros. Lo descrito en este apartado se muestra en la Figura 7.5.

Se realizó el mismo procedimiento de recuperación de cristales, secado y calcinación para el testigo. Al final de la calcinación se cortó longitudinalmente un centímetro del testigo para realizar su caracterización.



Figura 7.5 Proceso de obtención de la membrana y cristales después de la síntesis.

7.1.2 Modificación de la membrana zeolítica.

La primera etapa para el transporte de masa a través de la membrana de silicalita-1 es la adsorción del CO₂ en la superficie de la membrana zeolítica, seguida de la difusión a través de la capa de silicalita-1, y finalmente la desorción de la capa de silicalita-1 en el lado del permeado (van den Broeke et al., 1999). Se decidió modificar la superficie de la membrana con sales de litio esperando aumentar la adsorción del CO₂ con el incremento de sitios alcalinos y por lo tanto mejorar su selectividad hacia el CO₂ respecto al nitrógeno.

La modificación superficial de la membrana se realizó por impregnación húmeda con una solución 1% en peso de carbonato de litio (Li₂CO₃). El tiempo de contacto de la membrana con la solución fue de 15 segundos, seguido a esto, se dejó secar durante una hora a 100°C, este procedimiento se realizó tres veces de manera secuencial, pero el tiempo de secado de la tercera impregnación fue de 12 horas. Finalmente, la membrana se calcinó a 550°C durante 3 horas con una rampa de calentamiento de 3°C/min en atmósfera de aire. El testigo se modificó bajo las mismas condiciones.

También se realizó la modificación de cristales de zeolita por impregnación incipiente con la solución 1% en peso de carbonato de litio, la finalidad fue conocer su capacidad de adsorción de CO₂ y confirmar si realmente existe un incremento de sitios alcalinos, lo cual se determinó a través del análisis de desorción por temperatura programada.

7.1.3 Caracterización de la membrana

La caracterización se realizó para los cristales recuperados de la síntesis y para el fragmento del testigo. En este caso la caracterización fue necesaria para conocer las propiedades fisicoquímicas del material, así como comprender mejor el proceso de separación del CO₂, proceso para el cual fue sintetizada la membrana. Cada técnica de caracterización utilizada proporciona información particular del material. En el ANEXO A se presenta el fundamento teórico de cada una de estas técnicas de caracterización, con la finalidad de mostrar la importancia de su implementación en este estudio.

7.1.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Se realizó el análisis morfológico de los cristales y del testigo por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un microscopio modelo Supra 55VP, marca Carl Zeiss y el análisis químico elemental por análisis de espectroscopia dispersiva de energía (SEM/EDS) en el mismo equipo, para obtener imágenes superficiales de la estructura cristalina y la composición química del material. Se obtuvieron micrografías de la sección transversal de la membrana y de la superficie, las cuales permitieron observar la formación de la película de zeolita sobre el soporte empleado en la síntesis.

7.1.3.2 Difracción de Rayos X

Mediante los cristales recuperados se obtuvo el patrón de difracción característico de la zeolita como medio de identificación a través de un Difractómetro de Rayos X (XRD) marca Philips, modelo X'Pert, el análisis realizado fue cualitativo (identificación de fases) con barrido de 2θ de 4 a 80° con tamaño de paso 0.03°.

7.1.3.3 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier

El análisis se realizó a los cristales con un equipo de Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) marca Varian, modelo Excalibur 3600 para obtener las bandas de absorción referentes a las frecuencias de las vibraciones entre los enlaces de los átomos que componen el material, y corroborar la formación de cristales de silicalita-1 durante la síntesis. El análisis se llevó a cabo por Reflectancia Total Atenuada (ATR) en la región de infrarrojo medio que abarca desde 4000cm⁻¹ hasta 400cm⁻¹ del espectro electromagnético y corresponde a cambios en energía vibracional y rotacional en los enlaces de las moléculas.

7.1.3.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

El objetivo de usar la técnica de caracterización de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) fue determinar la presencia y concentración de litio sobre la superficie de la membrana, debido al interés de aumentar los sitios alcalinos con la presencia de este elemento. El análisis se realizó al testigo con un sistema Analizador de energía SPECS PHOIBOS 150 9MCD con detector Multi-Channeltron (9 canales) para XPS y UPS con sistema UHV (presión aproximada de 10^{-10} mbar), fuente de rayos X de Aluminio no monocromática 200W-12kV que permitió la identificación de los elementos sobre la superficie de la membrana y proporcionó información sobre su concentración.

7.1.3.5 Desorción por Temperatura Programada

Se realizó el análisis de Desorción a Temperatura Programada (TPD), para determinar la capacidad de adsorción de CO_2 en los cristales. El análisis se llevó a cabo para cristales sin modificar y modificados en un sistema automático de caracterización de catalizadores, en un equipo marca BEL Japan, modelo BelCat. Las muestras fueron sometidas a un pretratamiento de 8 horas con flujo de Helio a 350°C con rampa de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, posteriormente se saturaron con un flujo de CO_2 a temperatura ambiente, una vez saturados se realizó la prueba desde 25°C hasta 850°C con rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ con Helio.

7.2 Pruebas de permeación y separación de gases

Ante la problemática ambiental generada por los GEI y en particular por el CO_2 , la parte fundamental de esta investigación fue el desarrollo a nivel laboratorio, de un sistema de separación y captura de CO_2 , simulando una corriente de gases de post-combustión compuesta por una mezcla de CO_2/N_2 , para realizar el estudio fue necesario el uso de un sistema de permeación y separación de gases que permitiera configurar las condiciones de presión, temperatura y flujo de gases propuestos.

El sistema experimental se presenta en la Figura 7.6 y Figura 7.7, el cual se rediseñó para permitir el paso de los gases de forma controlada, así como, realizar la mezcla sintética de gases de post-combustión dentro del mismo. Dicho sistema consta de:

- * Dos controladores de flujo másico, para controlar la alimentación del CO_2 y N_2 ,
- * un módulo de separación, consistente en una coraza de acero inoxidable, elemento principal del sistema, en su interior se coloca la membrana para realizar las pruebas de permeación y separación de gases,
- * una cinta de calentamiento de fibra de vidrio, colocada en el exterior del módulo de separación, acoplada a un controlador de temperatura, el cual permite programar y mantener la temperatura deseada para realizar las pruebas,
- * un termopar, colocado en el interior del módulo de separación, para monitorear la temperatura durante las pruebas,
- * un transductor de presión, el cual registra la presión en el interior del sistema,
- * un flujómetro de burbuja, para medir el flujo de gas permeado,

- * cuatro válvulas de tres vías, una válvula de micro regulación y tres conexiones tipo "T", para controlar y conducir los gases a través del sistema con diferentes configuraciones, y
- * un cromatógrafo de gases, para determinar la composición del flujo de gases proveniente del sistema.



Figura 7.6 Sistema de separación y permeación de gases.

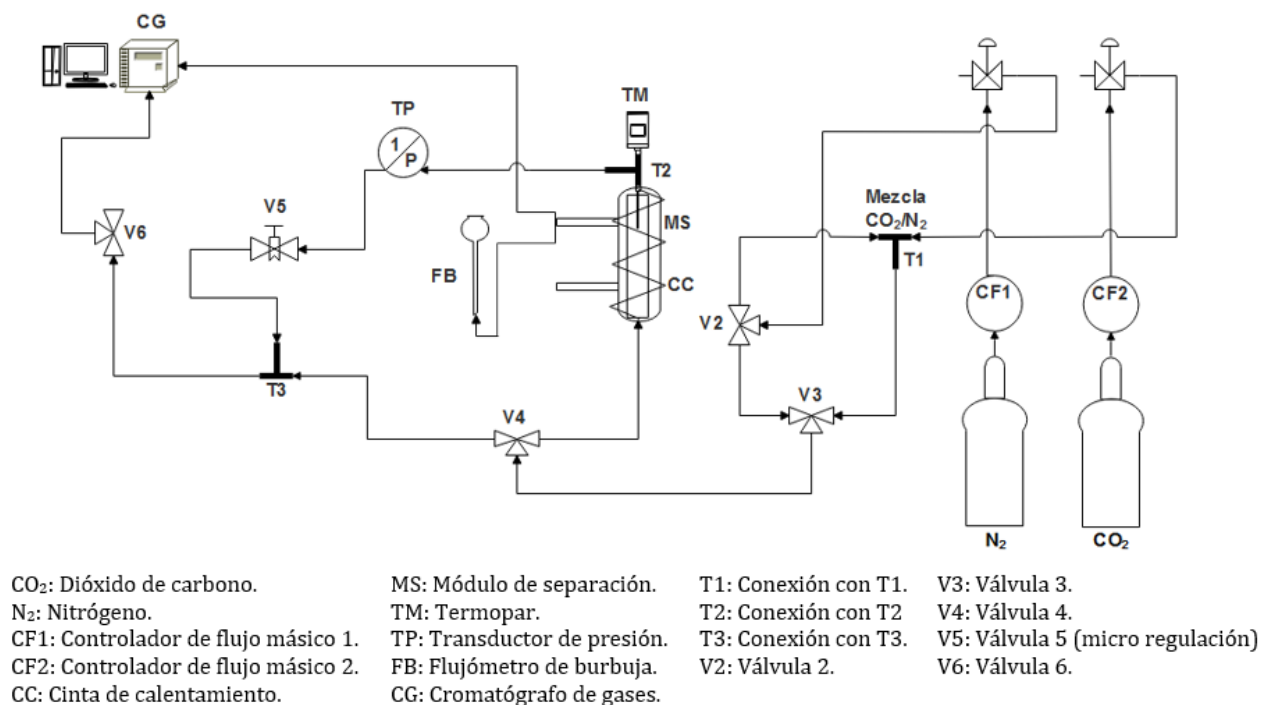


Figura 7.7 Diagrama de flujo del sistema de permeación y separación de gases.

Para realizar las pruebas, la membrana se colocó dentro del módulo de separación. El módulo de separación es el elemento donde se instala la membrana para efectuar las pruebas correspondientes de permeación y de separación (Figura 7.8). Dentro del módulo de separación la membrana se fija mediante el empleo de juntas de viton colocadas en ambos extremos del módulo en la parte interna. El módulo cuenta con dos entradas, una en un extremo (alimentación) y otra a un costado (cerrada) y dos salidas, una en otro extremo (retenido) y la otra a un costado (permeado); el gas o gases que logran permear a través de la membrana son conducidos a la salida lateral del módulo, la cual tiene conexión a un cromatógrafo de gases para determinar la composición del gas permeado. El o los gases que no logran permear a través de la membrana son conducidos a la salida del extremo del módulo, este flujo de gas se le conoce como retenido (Figura 7.9). El diámetro interno del módulo de separación es de 14mm.



Figura 7.8 Módulo de separación para efectuar experimentación de permeación y separación de gases.

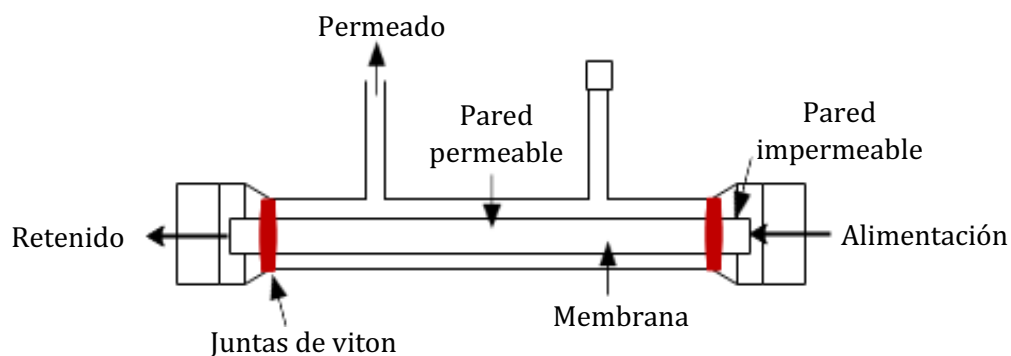


Figura 7.9 Esquema del módulo de separación para efectuar las pruebas de permeación y separación de gases.

Las pruebas de permeación se realizaron para gases simples CO_2 y N_2 y para una mezcla sintética de gases de post-combustión (CO_2/N_2). Las pruebas de separación de gases se realizaron con la membrana de silicalita-1 sin modificar y modificada con litio.

7.2.1 Pruebas de permeación de gases

Se realizaron pruebas de permeación para los gases simples: CO₂ y N₂, y para una mezcla sintética de gases de post-combustión CO₂/N₂. Se usaron gases de alta pureza; Nitrógeno grado cromatográfico (99.99%) INFRA, y dióxido de carbono grado alta-pureza (99.998%) INFRA.

La alimentación de los gases al sistema de permeación se realizó mediante controladores de flujo másico. Previo a las pruebas de permeación se obtuvieron las curvas de calibración de flujo volumétrico correspondiente a cada gas con respecto al controlador.

El flujo volumétrico de gases simples alimentado fue de 50 ml/min y la presión de alimentación para ambos gases fue de 30 psi. La relación porcentual de N₂ y de CO₂ durante las pruebas de permeación en la mezcla sintética de gases de post-combustión, fue del 50% lo que corresponde a 25 ml/min de cada gas, ambos alimentados a 30 psi. Los gases se alimentaron por la parte interna de la membrana (Figura 7.9).

La permeación de los gases (CO₂, N₂ y mezcla) se estudió en la membrana zeolítica en un rango de temperaturas de 25 a 200°C y condiciones de presión generadas por el sistema dependiendo de la temperatura de operación ya que la difusión a través de la membrana cambia con la temperatura, por lo tanto, hay una diferencia de presión parcial sobre la membrana conforme la temperatura cambia (Bakker et al., 1997). El flujo a través de la membrana de silicalita-1 se calcula con el balance de masa sobre la membrana, en el estado estacionario.

También se realizaron pruebas de permeación de los gases simples a 25 y 200 °C, pero a diferentes presiones de alimentación (20, 30, 40, 60 y 80 psi) para conocer su influencia en la permeación. El flujo de gases fue de 50 ml/min.

El flujo permeado se midió con un flujómetro de burbuja. La permeación se calculó con la Ecuación 1 en donde la permeación es igual a los moles de gas transferidos por unidad de tiempo entre el producto del área de la membrana y la diferencia de presión parcial (Hasegawa et al., 2001).

Ecuación 1 Ecuación para calcular la permeación de los gases.

$$Permeación = \pi = \frac{\text{Moles de gas transferidos por unidad de tiempo}}{(\text{Área de la membrana})(\text{diferencia de presión parcial})}$$

De forma adicional, se determinó la permeoselectividad o selectividad ideal que es la relación de la permeación de los gases simples, medidas bajo la mismas condiciones ($\alpha \cdot (i/j) = \pi_i/\pi_j$) (Ayrat et al., 2008).

7.2.2 Estudio de separación de gases

Las pruebas de separación de gases (CO₂/N₂) se efectuaron en un rango de temperaturas de 25 a 200°C. Se suministró un flujo total de 50 ml/min de la mezcla (50% CO₂ y 50% N₂) mediante controladores de flujo másico, la presión de alimentación de ambos gases fue de 30 psi y la presión del sistema fue dependiente de la temperatura de operación. La composición del flujo tanto de

alimentación, como de permeado y retenido, se analizó mediante un cromatógrafo de gases (Agilent 6890) con una columna HP-PLOTQ conectado en línea, con helio como gas de arrastre.

Se usaron gases de alta pureza; Nitrógeno grado cromatográfico (99.99%) INFRA, y dióxido de carbono grado alta-pureza (99.998%) INFRA.

El grado de separación de CO_2/N_2 se evaluó mediante el factor de separación, obtenido con la Ecuación 2, donde α es el factor de separación, x y y son las fracciones mol en el flujo del retenido y permeado respectivamente (Koros et al., 1996; Hsieh, 1996).

Ecuación 2 Grado de separación de CO_2/N_2 .

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = [(y\text{CO}_2/y\text{N}_2)]/[(x\text{CO}_2/x\text{N}_2)]$$

7.3 Captura de CO_2 .

Como ya se describió ampliamente, una de las alternativas para reducir las emisiones de CO_2 a la atmósfera en sistemas post-combustión, es realizar además de la separación, la captura de este gas. Este proceso puede realizarse mediante un almacenamiento del CO_2 , asegurando su estabilidad y aislamiento de la atmósfera, a través de su captura como carbonatos minerales.

Considerando que los elementos alcalinotérreos son ideales para la captura de CO_2 (Patricio et al., 2017), se evaluaron diferentes compuestos alcalinos para realizar la captura. Los compuestos fueron hidróxido de estroncio $\text{Sr}(\text{OH})_2$, hidróxido de bario $\text{Ba}(\text{OH})_2$ y nitrato de magnesio $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, obteniendo en solución los iones estroncio (Sr^{2+}), bario (Ba^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}) respectivamente.

Todos los compuestos usados fueron adquiridos comercialmente.

7.3.1 Pruebas de carbonatación.

Para una solución que contiene iones que puedan formar un precipitado, el primer prerrequisito para que la precipitación ocurra, es que la solución esté sobresaturada con la sustancia a precipitar (Snoeyink y Jenkins, 1996), por lo tanto, se prepararon soluciones sobre saturadas de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ e $\text{Ba}(\text{OH})_2$. La concentración de las soluciones fue de 0.02M para $\text{Sr}(\text{OH})_2$, 0.06 M para $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y de 0.07 M para la solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$. A la solución de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ se añadió solución de hidróxido de sodio NaOH 0.1M para obtener $\text{Mg}(\text{OH})_2$, y aumentar el pH de la solución a ≈ 12 antes de iniciar con las reacciones de carbonatación.

Para las pruebas de carbonatación se tomaron 250 ml de solución alcalina y se colocaron en un reactor de vidrio de tres bocas, una para la alimentación de CO_2 , la segunda para el electrodo de pH, y la tercera para un termómetro de mercurio (Figura 7.10).

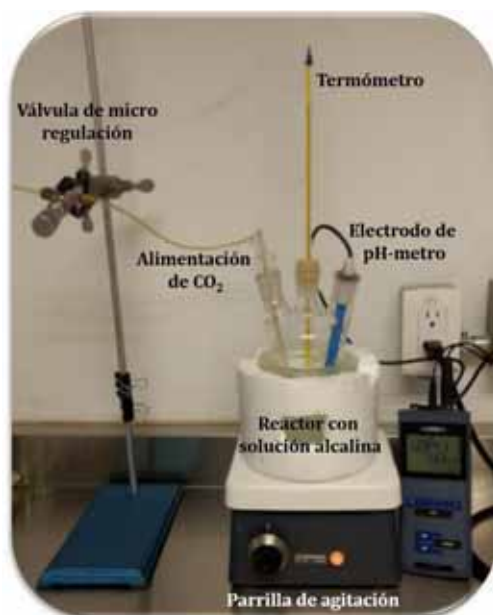


Figura 7.10 Sistema de captura de CO₂.

Se ha reportado que la eficiencia de la carbonatación disminuye a altos flujos en la alimentación de CO₂. Estos resultados sugieren que el suministro de CO₂ en la solución podría ser el paso determinante de la reacción de carbonatación (Ho et al., 2012), por lo tanto, se realizaron pruebas previas de carbonatación con diferentes flujos de CO₂ alimentado (1.5, 15.17 y 94.66 ml/min), encontrando que a 15.17 ml/min se favorecía la obtención de más precipitado, por lo que se estableció dicho flujo de CO₂ para todas las pruebas de carbonatación el cual fue regulado mediante una válvula de micro regulación.

Además, se estudió el efecto del tiempo en las reacciones, a 20, 30 y 40 minutos, tiempo durante el cual la alimentación del flujo de CO₂ se mantuvo constante.

Se tomó lectura de pH y temperatura de las soluciones al inicio y cada 5 minutos, hasta finalizar el tiempo correspondiente de reacción con la finalidad de conocer la cinética de reacción.

Todas las reacciones se realizaron bajo agitación magnética continua y a temperatura ambiente y presión atmosférica normal ($\approx 25\text{-}30^{\circ}\text{C}$ y 585 mmHg Ciudad de México, México).

7.3.2 Evaluación y cuantificación de sólidos precipitados

Al término de cada reacción, se filtró con vacío la solución resultante recuperando los sólidos precipitados con ayuda de papel filtro Whatman número 5, una vez recuperados se dejaron secar a 80°C durante 24 horas, después se pasaron a un desecador y finalmente se registró su peso (Figura 7.11). Para obtener el peso del sólido se pesó el papel filtro antes de la filtración y después del secado (papel filtro más sólidos recuperados), el peso del sólido se obtuvo por diferencia de peso entre los dos datos mencionados anteriormente.



Figura 7.11 Proceso de recuperación de sólidos precipitados en las reacciones de carbonatación.

Se registró el peso de los sólidos secos recuperados en las reacciones de carbonatación para realizar un balance de masa y obtener el porcentaje de conversión de cada reacción con respecto a la concentración inicial de las soluciones alcalinas y con el flujo de CO_2 alimentado.

7.3.3 Caracterización de sólidos precipitados

Los sólidos recuperados de las reacciones de carbonatación (Figura 7.12) fueron caracterizados para identificarlos y en su caso, corroborar la presencia de carbonatos.

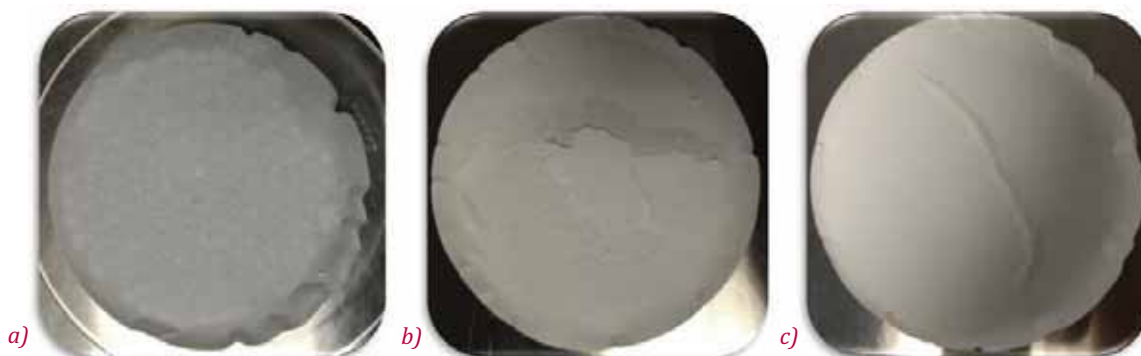


Figura 7.12 Sólidos recuperados en las reacciones de carbonatación con a) $\text{Sr}(\text{OH})_2$, b) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ y c) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Las técnicas de caracterización empleadas fueron: SEM/EDS y FTIR, los análisis se realizaron con los equipos descritos en la sección 7.1.3.1 y 7.1.3.3. Además, se usó la técnica de XRD, y Análisis Termo Gravimétrico (TGA), la cual se describe a continuación:

7.3.3.1 Difracción de Rayos X

Se obtuvo el patrón de difracción de los sólidos recuperados como medio de identificación a través de un difractómetro de Rayos X marca PANalytical, modelo X'Pert Pro, el análisis realizado fue cualitativo (identificación de fases) con barrido de 2θ de 4 a 90° y tiempo de acumulación de 20 s.

7.3.3.2 Análisis Termo Gravimétrico

Debido a que la captura de CO₂ se realizó mediante reacciones con soluciones alcalinas, se esperaba la formación de carbonatos (sólidos precipitados), por lo tanto, se optó por la caracterización mediante Análisis Termo Gravimétrico (TGA), obteniendo el análisis composicional cuantitativo a través de la pérdida de peso de los precipitados. El análisis se realizó en una termobalanza TGA Analizador termo gravimétrico, marca Perkin Elmer, modelo TGA 7. La temperatura de análisis fue de 25 a 900°C para los sólidos de bario y magnesio, y de 25 a 990°C para los sólidos de estroncio. La rampa de calentamiento en todos los casos fue de 20°C/min en atmósfera de aire (Ver ANEXO A para conocer el fundamento teórico de la técnica).

8 Resultados y análisis

8.1 Caracterización de la membrana

8.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La micrografía SEM, tomada a los cristales recuperados después de la síntesis de la membrana se muestra en la Figura 8.1 a, en ella se observan los pequeños cristales de silicalita-1; mientras que en la Figura 8.1 b, se muestra una micrografía tomada a la zona transversal de la membrana, en ella se pueden distinguir tres capas con diferente tamaño de grano, correspondiente a la fase α (1 y 2) y fase γ (3) de la alúmina, las cuales conforman el soporte mesoporoso (comercial), y se percibe una cuarta capa correspondiente a la película de silicalita-1 sintetizada sobre la superficie del soporte (4) y que tiene un espesor aproximado de 5 micras. También se presenta el análisis de SEM/EDS (Figura 8.1 c) de los cristales de síntesis, el cual arrojó una composición de 58% en peso de oxígeno y 38.01% en peso de silicio, como elementos principales, la presencia de carbono (3.60%) se atribuye a residuos del agente estructurante (TPAOH) y el potasio (0.39%) a una posible contaminación de la muestra, por lo tanto, la composición química silicio-oxígeno correspondería a la composición de la zeolita silicalita-1.

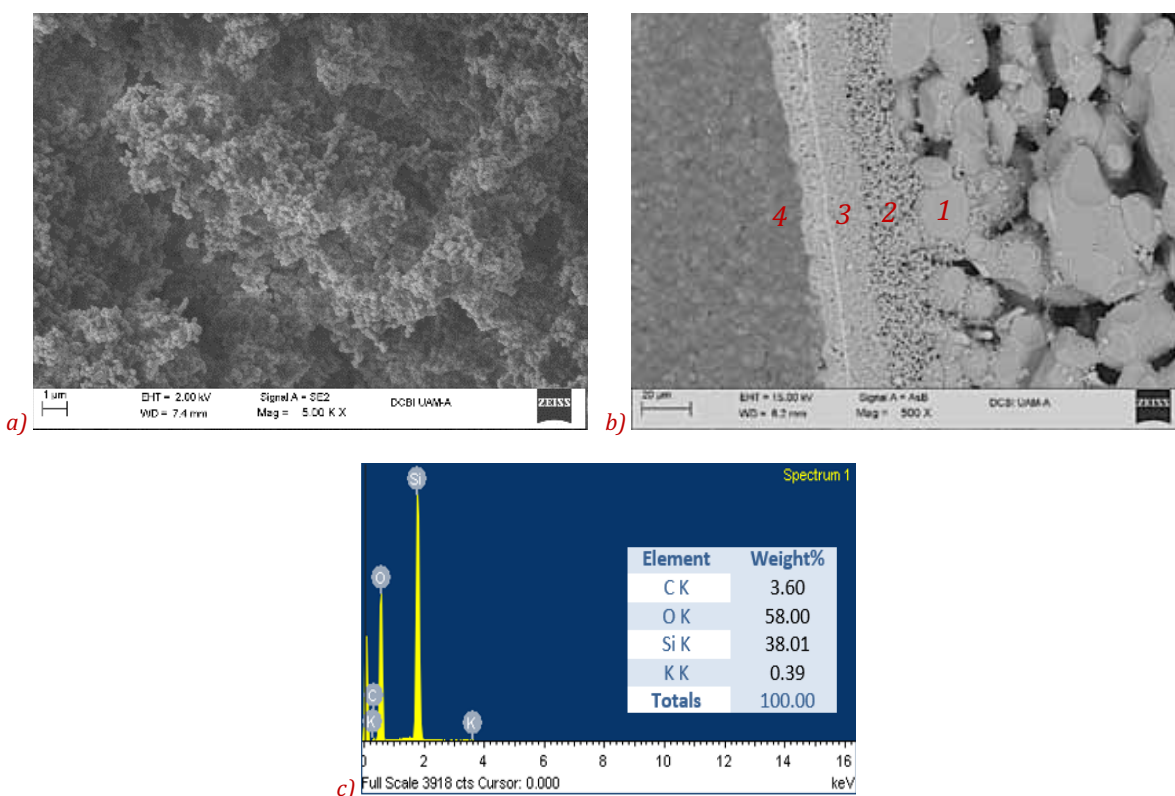


Figura 8.1 a) Micrografía de cristales de zeolita b) Micrografía de la sección transversal de la membrana; soporte mesoporoso y película de zeolita, c) Análisis de EDS de los cristales recuperados en la síntesis.

8.1.2 Difracción de Rayos X

La Figura 8.2 a, muestra la comparación entre el difractograma de los cristales de síntesis con un patrón de referencia correspondiente a la zeolita ZSM-5 tipo MFI, que se obtuvo de la base de datos de la asociación internacional de zeolita (IZA, 2017), en el Difractograma de la silicalita-1, se puede observar la similitud en la intensidad de los picos y su ubicación en el ángulo 2 teta con respecto al patrón. En la Figura 8.2 b, se muestra tanto la sobre posición de los picos de difracción de la zeolita sintetizada como los del patrón de referencia. Los resultados muestran que las condiciones de síntesis fueron adecuadas para la obtención de la membrana de silicalita-1 (MFI), los picos de mayor intensidad coinciden en la posición 2 teta con el patrón de referencia a 7.9, 8.7, 14.7, 23.0, 23.8 y 29.8 grados.

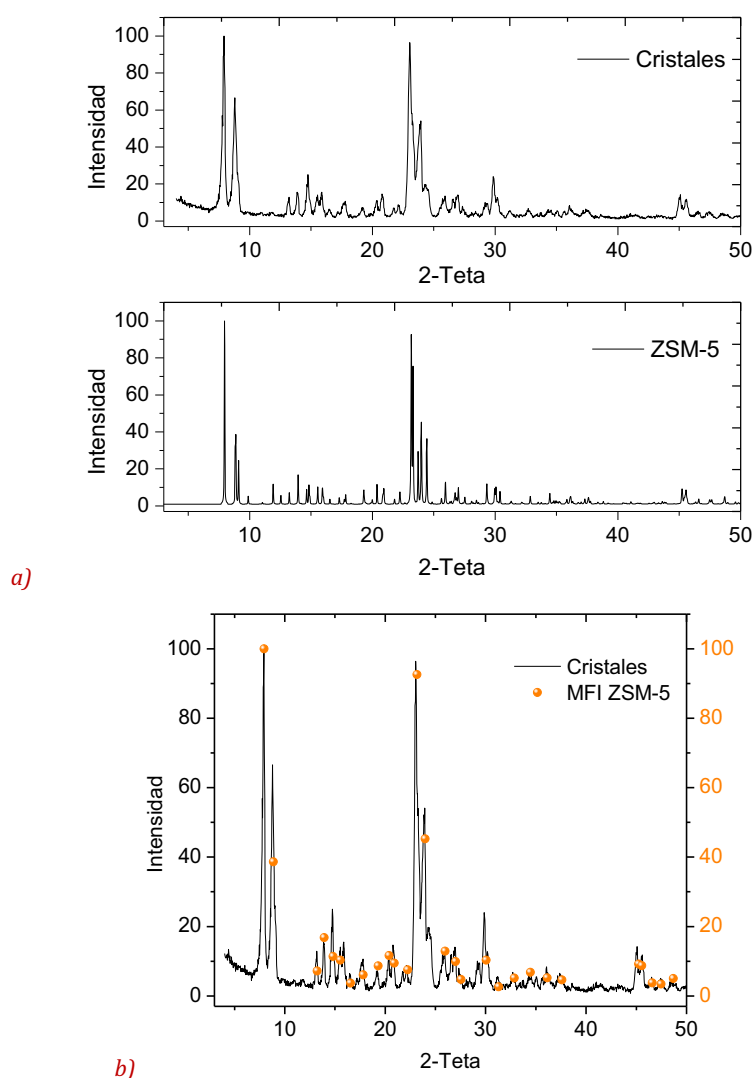


Figura 8.2 a) Difractograma de zeolita sintetizada y del patrón de referencia; zeolita ZSM-5 tipo MFI, b) Difractograma con la sobre posición de los picos de difracción de la zeolita y el patrón de referencia.

8.1.3 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier

La estructura de la zeolita se compone de la red formada por tetraedros TO_4 ($\text{T} = \text{Si}$ o Al). Las vibraciones de la estructura de las zeolitas dan lugar a bandas típicas en las regiones de IR medio e IR lejano. Se hace una distinción entre las vibraciones externas e internas del tetraedro TO_4 . Los términos interno y externo se han utilizado en la espectroscopia IR de zeolitas para describir las vibraciones en las unidades de construcción tetraédricas y entre ellas respectivamente (Li et al., 2003).

En la Figura 8.3 se muestra el espectro FTIR de los cristales recuperados en la síntesis de la membrana, en él se observan las bandas de absorción características de una zeolita, en específico de una zeolita tipo silicalita (Li et al., 2003). El tipo de vibración asignada a cada banda absorción se muestra en la Tabla 8.1.

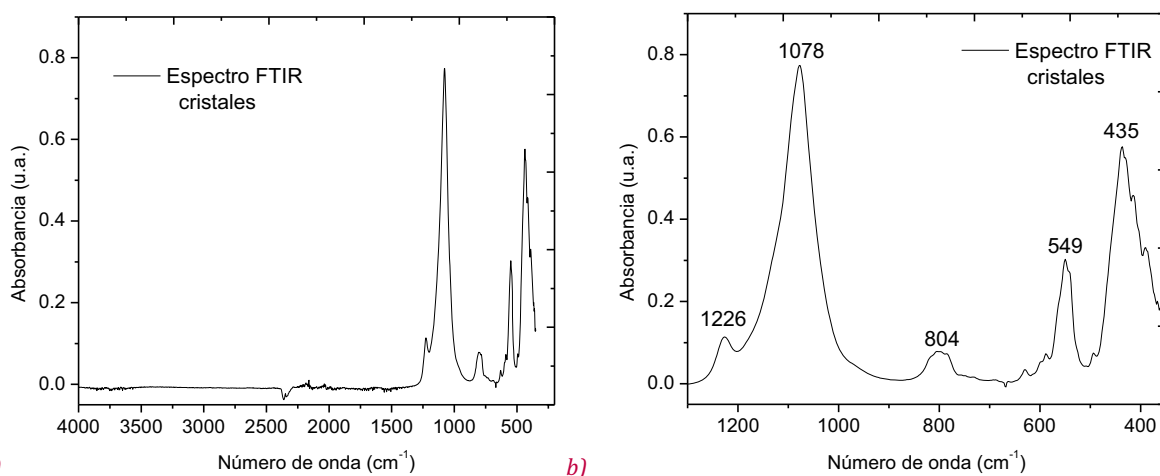


Figura 8.3 Espectro FTIR de cristales recuperados en las síntesis de la membrana, a) región de 4000 a 350 cm^{-1} , b) región de 1300 a 350 cm^{-1} .

Tabla 8.1 Tipo de vibraciones identificadas en el espectro FTIR de los cristales recuperados en la síntesis de la membrana (Li et al., 2003, Kulprathipanja, 2010).

| Número de onda (cm^{-1}) | Tipo de vibración |
|-------------------------------------|--|
| 1226 | Externa Estiramiento asimétrico (TO_4) |
| 1078 | Interna Estiramiento asimétrico (TO_4) |
| 804 | Externa Estiramiento simétrico (TO_4) |
| 549 | Externa Vibraciones de enlace externo (TO_4) |
| 435 | Interna Flexión de los tetraedros (TO_4) |

Con base en la identificación de las bandas de absorción como vibraciones correspondientes a los tetraedros SiO_4 , se confirma que los cristales analizados corresponden a la zeolita silicalita-1 formada.

8.1.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

El espectro XPS de la superficie de la membrana identifica los elementos presentes sobre la superficie, así como su posición en el espectro (Figura 8.4). Se hace notar la presencia del litio, elemento esperado dada la modificación de la membrana con Li_2CO_3 . De acuerdo a la literatura (Thermo Fisher Scientific, 2018) el Li 1s se ubica en la región primaria XPS, las energías de unión de los estados químicos comunes se presentan en la Tabla 8.2.

Tabla 8.2 Energías de unión de estados químicos del Litio (Thermo Fisher Scientific, 2018).

| Estado químico | Energía de unión Li 1s/eV |
|-----------------------------------|---------------------------|
| Li_2TiO_3 | 54.7 |
| Li_2CO_3 | 55.4 |
| $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ | 55.9 |
| LiF | 56.1 |
| LiCl | 56.3 |

En el espectro XPS de la membrana, la energía de unión de litio se encuentra en la posición 54.66 (eV) (Figura 8.4), cercana a la posición reportada para el Li_2CO_3 y esta posición cae dentro del intervalo de energías de unión reportadas para el litio que van de 48.7 a 55.5 (eV) (Wood y Teeter, 2018). En el espectro XPS también se aprecia una relación Si/Al de 0.54, dado que en el gel de síntesis no se incluyó una fuente de aluminio, se presume que el haz de rayos X realizó el barrido cercano al corte del fragmento de la membrana, por lo tanto, el contenido de aluminio corresponde a la alúmina del soporte empleado en la síntesis, esta razón también justificaría la alta relación Li/Si (0.83), ya que la presencia del aluminio disminuye aparentemente la concentración de Si en la zona de análisis haciéndola cercana a la concentración de Li.

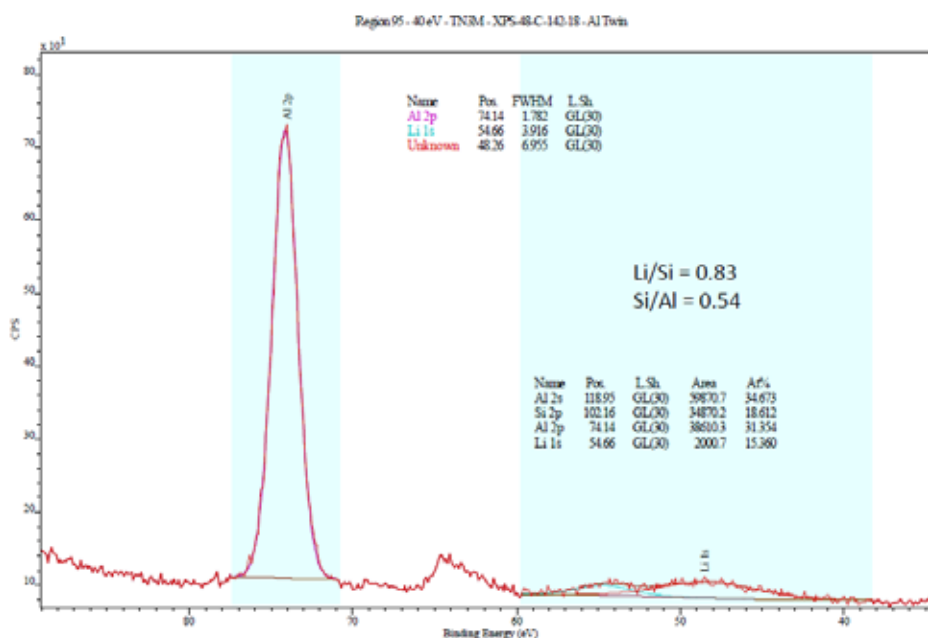


Figura 8.4 Espectro XPS de la superficie de la membrana modificada con litio.

8.1.5 Desorción por Temperatura Programada

El análisis de TPD se presenta en la Figura 8.5 y muestra que los cristales modificados presentaron una menor adsorción de CO₂ que los cristales sin modificar, considerando que el área bajo la curva es la cantidad de adsorbato adsorbido en la superficie. Los resultados de adsorción fueron de 0.187 mmol de CO₂ adsorbidos por gramo de muestra de cristales modificados y de 0.213 mmol de CO₂ adsorbidos por gramo de muestra de cristales sin modificar para el total de áreas bajo la curva encontradas en el rango de temperaturas del análisis (25-850 °C) (Tabla 8.3). Cabe resaltar que para fines del proyecto el rango de temperaturas de interés es de 25 a 200°C, y en este caso la adsorción de CO₂ también es menor para los cristales modificados (0.88 mmol/g).

El pico máximo de desorción de CO₂ se encuentra ubicado a 75.7 °C para los cristales modificados y a 104.9°C para los cristales sin modificar como se observa en la Figura 8.5. Cabe resaltar que la intensidad de las curvas en el termograma es independiente de la adsorción de CO₂ en el material.

Tabla 8.3 Resultados del análisis TPD para los cristales de zeolita sin modificar y modificados.

| Muestra | Temperatura (°C) | Adsorción de CO ₂ (mmol/g de zeolita) |
|--------------------------------|------------------|--|
| Cristales sin modificar | 25-850 | 0.213522 |
| | 25-200 | 0.103882 |
| Cristales modificados | 25-850 | 0.187218 |
| | 25-200 | 0.088638 |

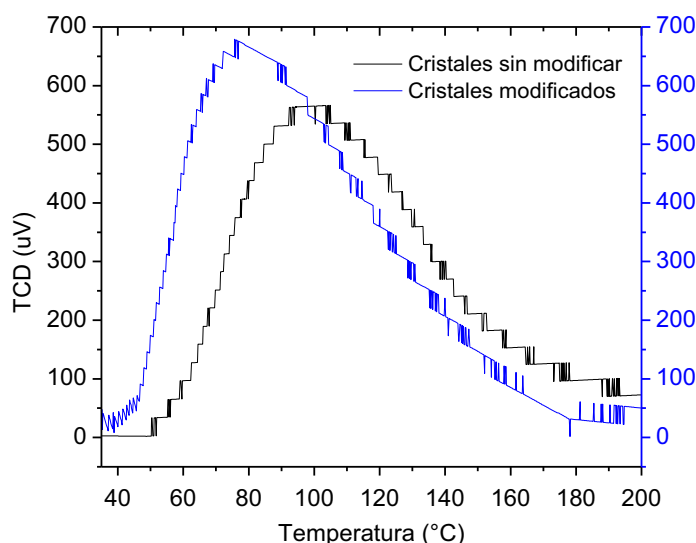


Figura 8.5 Termograma del análisis TPD de CO₂ en los cristales de zeolita.

Con los resultados obtenidos en las técnicas de caracterización (SEM/EDS, XRD, FTIR, XPS y TPD) se determinó la composición química de los cristales, se comprobó el crecimiento de cristales de zeolita sobre el soporte utilizado en la síntesis y se confirmó la modificación de la membrana. El análisis de espectroscopia de energía dispersiva, el patrón de difracción y las bandas de absorción en el espectro FTIR, corroboraron la obtención de la zeolita, en específico de una zeolita del tipo silicalita-1 (MFI). También se determinó que el método de modificación de la membrana permitió depositar el litio sobre su superficie, sin embargo, no se logró incrementar la adsorción de CO₂, lo que se vio reflejado en las pruebas de separación de gases.

8.2 Permeación y separación de gases.

En los siguientes apartados se presentan los resultados de permeación y separación de gases con la membrana modificada y sin modificar, cabe mencionar que las pruebas de permeación de gases simples, solo se realizaron con la membrana sin modificar, dado que el interés en la membrana modificada solo es el aumento de selectividad del CO₂ en la separación de gases.

8.2.1 Permeación

Los resultados de permeación de los gases simples N₂ y CO₂ en la membrana de silicalita-1 muestran una tendencia descendente conforme al aumento de temperatura, encontrándose en un rango de 1.62×10^{-7} a 2.83×10^{-7} mol·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹ para el N₂ y de 1.74×10^{-7} a 2.89×10^{-7} mol·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹ para el CO₂ (Tabla 8.4 y Figura 8.6). La permeación de la mezcla CO₂/N₂ en la membrana sin modificar también disminuye en función de la temperatura, sin embargo los valores de permeación son mayores que para los gases simples, estos van de 4.44×10^{-7} a 6.73×10^{-7} mol·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹ (Tabla 8.4 y Figura 8.7). Lo mismo sucede con la permeación de la mezcla CO₂/N₂ en la membrana modificada, disminuye conforme a la temperatura, sin embargo, los valores encontrados son menores que los reportados en la membrana sin modificar estos van de 3.29×10^{-7} a 4.86×10^{-7} mol·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹ (Tabla 8.4 y Figura 8.8). En la Tabla 8.5 se presentan los resultados de permeación de la mezcla CO₂/N₂ en términos de fracción mol de cada gas con respecto a la temperatura. Los resultados reportados en dicha tabla corresponden a la membrana modificada y sin modificar, y son ilustrados en la Figura 8.9.

Tabla 8.4 Resultados de permeación de gases.

| Temperatura (°C) | Permeación (x10 ⁻⁷ mol·s ⁻¹ ·m ⁻² ·Pa ⁻¹) | | | |
|------------------|--|-----------------|--|--|
| | Membrana sin modificar | | | Membrana modificada |
| | N ₂ | CO ₂ | Mezcla CO ₂ /N ₂ | Mezcla CO ₂ /N ₂ |
| 25 | 2.8354 | 2.8954 | 6.7358 | 4.8661 |
| 50 | 2.5383 | 2.8716 | 6.7806 | 5.0252 |
| 100 | 2.0553 | 2.5496 | 6.2396 | 4.3513 |
| 150 | 1.7814 | 2.1232 | 5.1129 | 3.9451 |
| 200 | 1.6176 | 1.7451 | 4.4404 | 3.2940 |

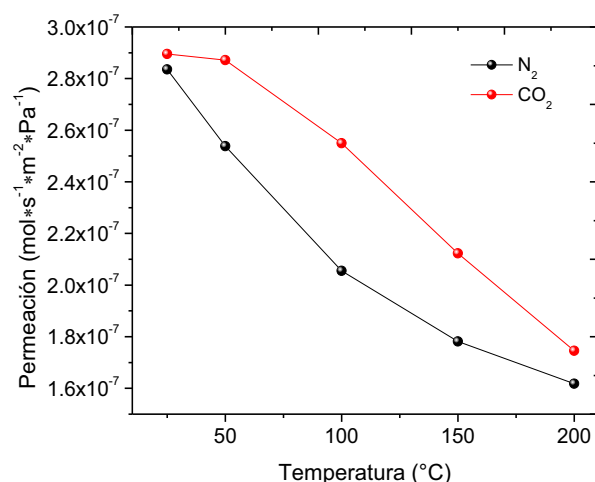


Figura 8.6 Permeación de gases simples CO₂ y N₂

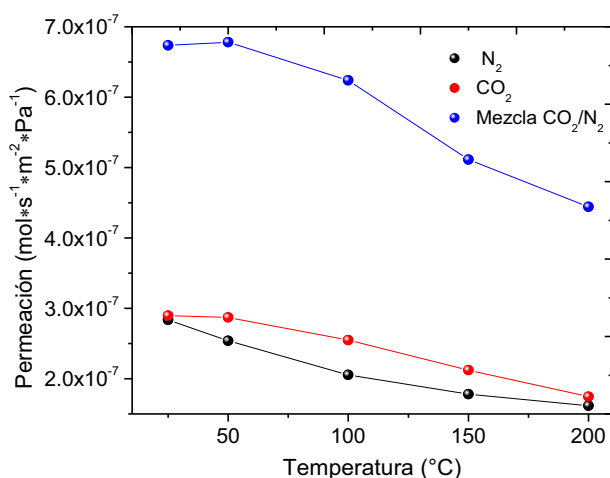


Figura 8.7 Permeación de gases simples CO₂ y N₂ y de la mezcla CO₂/N₂.

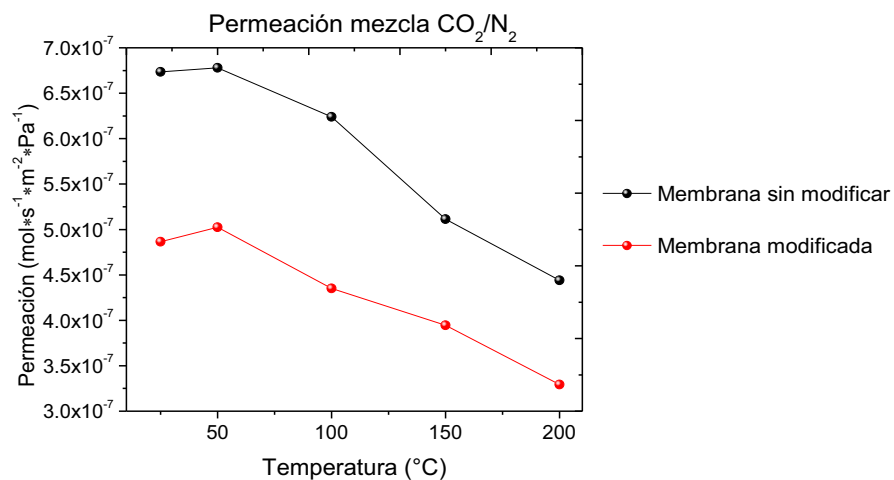


Figura 8.8 Permeación de la mezcla CO_2/N_2 en la membrana sin modificar y modificada.

Tabla 8.5 Fracción mol de N_2 y CO_2 del permeado proveniente de la mezcla CO_2/N_2 .

| Temperatura (°C) | Membrana sin modificar | | Membrana modificada | |
|------------------|------------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| | y N_2 | y CO_2 | y N_2 | y CO_2 |
| 25 | 0.48691 | 0.51309 | 0.48394 | 0.51606 |
| 50 | 0.48927 | 0.51073 | 0.50073 | 0.49927 |
| 100 | 0.49609 | 0.50391 | 0.50073 | 0.49927 |
| 150 | 0.50306 | 0.49694 | 0.49454 | 0.50546 |
| 200 | 0.51069 | 0.48931 | 0.50792 | 0.49208 |

y: Fracción mol del permeado

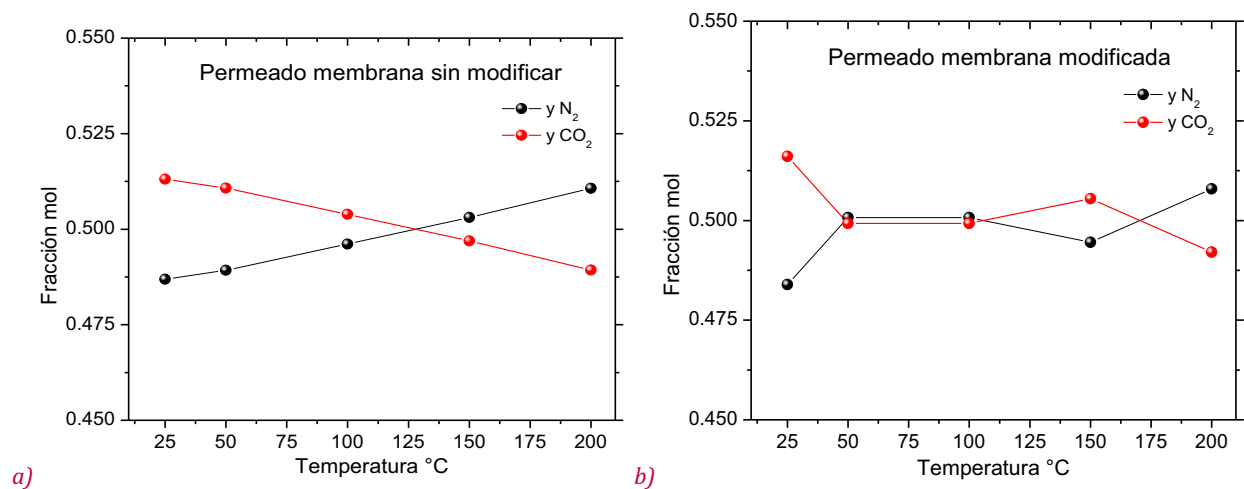


Figura 8.9 Fracción mol de CO_2 y N_2 del permeado proveniente de la mezcla CO_2/N_2 en a) membrana sin modificar y b) membrana modificada.

Comparando los resultados de permeación de los gases simples, se aprecia una mayor permeación del CO₂ respecto al N₂ en todo el rango de temperaturas (Tabla 8.4), esto puede deberse a una mayor afinidad del CO₂ a la superficie de la membrana permitiendo una mayor permeación de este gas, dado el mecanismo de adsorción seguido del mecanismo de difusión superficial; y/o deberse a la ligera diferencia entre el tamaño de las moléculas de ambos gases, que al ser más pequeñas las moléculas del CO₂ (3.3 Å) permearon con mayor facilidad a través de los poros de la membrana que las moléculas de N₂ (3.64 Å). Lo anterior se sustenta considerando que el CO₂ tiene un momento cuadrupolar electrostático más fuerte que el N₂, lo que lleva a una interacción más intensa del CO₂ con el material zeolítico (Bernal et al., 2004).

La permeación de la mezcla CO₂/N₂ fue mayor que para ambos gases simples en la membrana modificada y sin modificar, debido probablemente a que la interacción (adsorción) del CO₂ sobre la superficie de la membrana tuvo el mismo comportamiento que al alimentarse como gas simple, de la misma forma la interacción de N₂ con la superficie pudo darse como gas simple, pero quizá disminuida por la presencia del CO₂. Por lo tanto, al tener comportamiento de interacción con la superficie cercano al de gases simples, se incrementó la permeación al encontrarse como mezcla.

En cuanto a la permeación de la mezcla CO₂/N₂ en la membrana modificada y sin modificar, resulta ser menor la permeación en la membrana modificada. Posiblemente durante la calcinación posterior a la modificación con Li₂CO₃, no se logró eliminar el carbonato de la superficie, interfiriendo en el mecanismo de difusión de los gases a través de la membrana, en especial al disminuir la adsorción del CO₂ en la zeolita como mostraron los resultados del análisis de TPD y por tanto limitando su permeación.

Dicho comportamiento de disminución de la permeación conforme a la temperatura del CO₂, N₂ y la mezcla CO₂/N₂, ya ha sido reportado en algunos estudios con membranas zeolíticas bajo condiciones de análisis y síntesis similares a las de este estudio, además los resultados obtenidos son cercanos a los reportados en este estudio (Poshusta et al., 1999, Bernal et al., 2002, Kanezashi y Lin, 2009, Bernal et al., 2004).

De acuerdo a Bakker et al. (1997), para la zeolita silicalita-1, dos diferentes regímenes de difusión son posibles dependiendo de la temperatura; difusión superficial para bajas temperaturas (fase adsorbida) y si la temperatura aumenta, difusión traslacional del gas (ninguna fase adsorbida estará presente), esto sustenta el comportamiento descendente de los resultados de permeación con el aumento de temperatura, tanto para gases simples como para la mezcla CO₂/N₂ en la membrana modificada y sin modificar, dado que al presentarse la difusión superficial a bajas temperaturas, el desplazamiento de las moléculas de gas a través de la membrana se dio por adsorción en la superficie, llegando a los poros y atravesando la membrana por saltos en los sitios de adsorción, favoreciendo así el permeado, mientras que a temperaturas altas al no presentarse una fase adsorbida, las moléculas llegaron con menor frecuencia a los poros de la membrana lo que disminuyó la permeación de los gases.

La composición química del permeado de la mezcla CO₂/N₂ en términos de fracción mol, muestra una concentración de CO₂ ligeramente mayor con respecto al N₂ en la membrana sin modificar, sin embargo, al aumentar la temperatura esta ligera brecha se ve disminuida al grado de tener concentraciones de CO₂ inferiores a las de N₂ a 150 y 200°C como se puede observar en la Tabla 8.5 y Figura 8.9 a), esto sustenta que el mecanismo de difusión en la membrana es de tipo superficial y por lo tanto, el comportamiento de la concentración de CO₂ respecto al aumento de temperatura es

descendente y permite una mayor permeación de N₂. Por otro lado, la composición química del permeado en la membrana modificada muestra que la concentración de CO₂ con respecto al N₂ solo es mayor a 25 y 150°C. Comparando la concentración del CO₂ en la membrana sin modificar y la modificada, resulta ser menor en esta última en todo el rango de temperatura siendo solo la excepción a 200°C, esto debido a que la modificación no favoreció el aumento de sitios de adsorción, en contraste se presentó una menor de adsorción de CO₂ en la zeolita.

Las pruebas de permeación a 25 y 200°C para los gases simples a diferentes presiones de alimentación, mostraron que la permeación es independiente de la presión, es decir, la permeación se mantiene constante aunque la presión de alimentación sea diferente. Los resultados se muestran en la Tabla 8.6 y se representan en la Figura 8.10. Los valores de permeación calculados y reportados se normalizaron con respecto al valor de permeación a temperatura ambiente (π/π_0).

Tabla 8.6 Resultados de permeación a diferentes presiones de alimentación.

| Presión (psi) | π/π_0 | |
|---------------|----------------|-----------------|
| | N ₂ | CO ₂ |
| 20 | 0.5602 | 0.6572 |
| 30 | 0.5569 | 0.6348 |
| 40 | 0.5683 | 0.6627 |
| 60 | 0.5367 | 0.6364 |
| 80 | 0.5496 | 0.6566 |

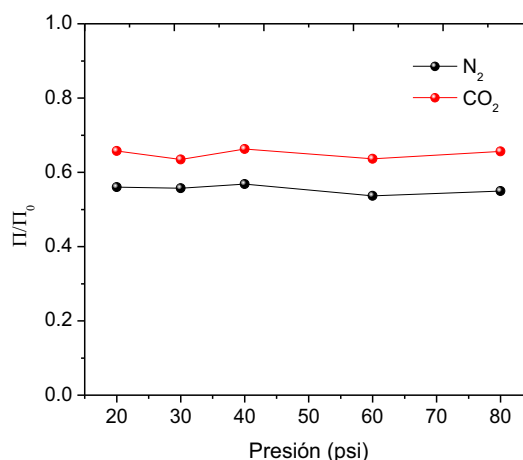


Figura 8.10 Permeación de CO₂ y N₂ a diferentes presiones de alimentación.

Este resultado muestra que la película de silicallita-1 de la membrana está libre de defectos, pues está ausente el mecanismo de difusión flujo viscoso y molecular.

En la Tabla 8.7 se muestran los resultados de selectividad ideal. La selectividad ideal es la relación de la permeación de los gases simples, medidas bajo las mismas condiciones, y permite conocer la capacidad de la membrana de separar un gas respecto a otro, en este caso, el CO₂ del N₂. En todo el rango de temperaturas se obtiene una mayor selectividad del CO₂, sin embargo, la relación es aproximadamente 1:1, el valor máximo es de 1.2405 a 100 °C, mostrando que a esta temperatura la membrana presenta la mayor selectividad del CO₂ respecto al N₂ como gases simples.

Tabla 8.7 Resultados de selectividad ideal.

| Temperatura (°C) | Selectividad ideal |
|------------------|--------------------|
| 25 | 1.0211 |
| 50 | 1.1313 |
| 100 | 1.2405 |
| 150 | 1.1918 |
| 200 | 1.0788 |

8.2.2 Factor de separación

El factor de separación de gases, indica el grado de separación de un gas respecto a otro, en este caso CO₂ de N₂. El factor de separación se obtuvo de acuerdo a la Ecuación 2 presentada en el apartado 6.2.2 (página 53). Para la obtención del factor de separación es necesario conocer las fracciones mol del retenido (x) y permeado (y), estos resultados se muestran en la Tabla 8.8 para la membrana sin modificar y en la Tabla 8.9 para la membrana modificada.

Tabla 8.8 Fracción mol del permeado y retenido en la membrana sin modificar.

| Temperatura (°C) | Permeado | | Retenido | |
|------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| | y N ₂ | y CO ₂ | x N ₂ | x CO ₂ |
| 25 | 0.48691 | 0.51309 | 0.66591 | 0.33409 |
| 50 | 0.48927 | 0.51073 | 0.64735 | 0.35265 |
| 100 | 0.49609 | 0.50391 | 0.62153 | 0.37847 |
| 150 | 0.50306 | 0.49694 | 0.5876 | 0.4124 |
| 200 | 0.51069 | 0.48931 | 0.56158 | 0.43842 |

Tabla 8.9 Fracción mol del permeado y retenido en la membrana modificada.

| Temperatura (°C) | Permeado | | Retenido | |
|------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| | y N ₂ | y CO ₂ | x N ₂ | x CO ₂ |
| 25 | 0.48394 | 0.51606 | 0.6489 | 0.3511 |
| 50 | 0.50073 | 0.49927 | 0.62417 | 0.37583 |
| 100 | 0.50073 | 0.49927 | 0.62417 | 0.37583 |
| 150 | 0.49454 | 0.50546 | 0.57362 | 0.42638 |
| 200 | 0.50792 | 0.49208 | 0.56215 | 0.43785 |

La Tabla 8.10 muestra los resultados del factor de separación obtenidos con la membrana modificada y sin modificar.

Tabla 8.10 Resultados factor de separación.

| Temperatura (°C) | Factor de separación | |
|------------------|------------------------|---------------------|
| | Membrana sin modificar | Membrana modificada |
| 25 | 2.1003 | 1.9709 |
| 50 | 1.9162 | 1.6559 |
| 100 | 1.6681 | 1.6559 |
| 150 | 1.4075 | 1.3750 |
| 200 | 1.2273 | 1.2438 |

El máximo factor de separación para la membrana sin modificar fue de 2.1003 a 25°C y dicho factor disminuyó con el aumento de temperatura encontrándose un mínimo de 1.2273 a 200°C.

Falconer et al. (1995) indican que la difusión superficial aumenta la permeabilidad de los compuestos fuertemente adsorbidos, y a su vez reduce la permeabilidad de otros compuestos presentes al disminuir el tamaño del poro. Los resultados del factor de separación en la membrana sin modificar muestran una mayor permeación de CO_2 respecto al N_2 durante la separación en todo el intervalo de temperaturas (Tabla 8.10), indicando una mayor adsorción del CO_2 sobre la superficie, comprobando que uno de los mecanismos de difusión de los gases a través de la membrana es por difusión superficial, y que la membrana sintetizada logró separar el CO_2 del N_2 debido a su mayor adsorción sobre la superficie lo cual disminuyó el tamaño de poro limitando la permeación del N_2 . Esto se respalda con lo mostrado en la Tabla 8.8, donde se observa que la concentración del CO_2 en términos de fracción mol en el permeado es mayor respecto al N_2 , por otro lado, en la misma tabla se percibe que la concentración de N_2 en el retenido se encuentra enriquecida a bajas temperaturas y disminuye con el aumento de la temperatura lo cual se ve reflejado en la disminución del factor de separación a las temperaturas más altas debido a la desorción del CO_2 , que al disminuir su adsorción, también disminuyó su permeación permitiendo el aumento de la concentración de N_2 en el permeado y por ende disminuyendo el factor de separación.

En el caso de la membrana modificada, el factor de separación es ligeramente menor que en la membrana sin modificar, siendo mayor solo a 200°C , y muestra el mismo comportamiento descendente conforme al aumento de temperatura. El valor máximo es de 1.9709 a 25°C y el mínimo de 1.2438 a 200°C . La fracción molar del CO_2 respecto a la del N_2 solo resultó ser mayor a 25 y 200°C como se aprecia en la Tabla 8.9, pero a pesar de esto, el retenido se vio enriquecido en todo el rango de temperaturas, por lo tanto el factor de separación solo se vio ligeramente disminuido con respecto a la membrana sin modificar. La finalidad de la modificación fue incrementar los sitios alcalinos de la superficie de la membrana y de esta forma aumentar la adsorción del CO_2 e incrementar su selectividad, sin embargo, a pesar de que se logró depositar el litio sobre la superficie, no se incrementó la adsorción del CO_2 , de forma contraria, los resultados del análisis TPD muestran una disminución de la adsorción del CO_2 en el rango de temperaturas de estudio, y como se explicó con anterioridad, al no aumentar su adsorción, la permeación se vio disminuida permitiendo el aumento en la permeación del N_2 y afectando el factor de separación, pero cabe resaltar que a pesar de esto, la membrana modificada también mostró selectividad preferencial por el CO_2 , aunque no se incrementó.

8.3 Carbonatación

8.3.1 pH y temperatura de reacción

Como puede observarse en la Figura 8.11, Figura 8.12 y Figura 8.13, el pH de las soluciones durante las reacciones de carbonatación disminuyó en función del tiempo de reacción e inyección del CO_2 . Como se sabe, el CO_2 (gaseoso) al ser soluble en agua forma ácido carbónico (H_2CO_3) que posteriormente se disocia en ion bicarbonato (HCO_3^-) y presenta una segunda disociación obteniendo el ion carbonato (CO_3^{2-}); durante estas disociaciones son liberados iones hidrógeno (H^+), y con base en el equilibrio de los carbonatos sí se mantiene la alimentación de CO_2 de forma continua existe un desplazamiento del equilibrio hacia la formación de productos de disociación, aumentando la concentración de iones H^+ lo que se refleja en la disminución del pH, en este caso de las soluciones. Además, también se puede observar el aumento de temperatura durante el tiempo de reacción, en promedio aproximadamente 2°C , mostrando ser un proceso exotérmico como lo han mencionado algunos autores (Goldberg et al., 2001).

La Figura 8.11 muestra el comportamiento de pH y temperatura durante las reacciones del CO_2 con la solución de $\text{Sr}(\text{OH})_2$, se aprecia un cambio considerable en el valor del pH después de 20 min de reacción (reducción de 6.16 unidades). El pH más bajo alcanzado fue de 6.15 a 40 min de reacción.

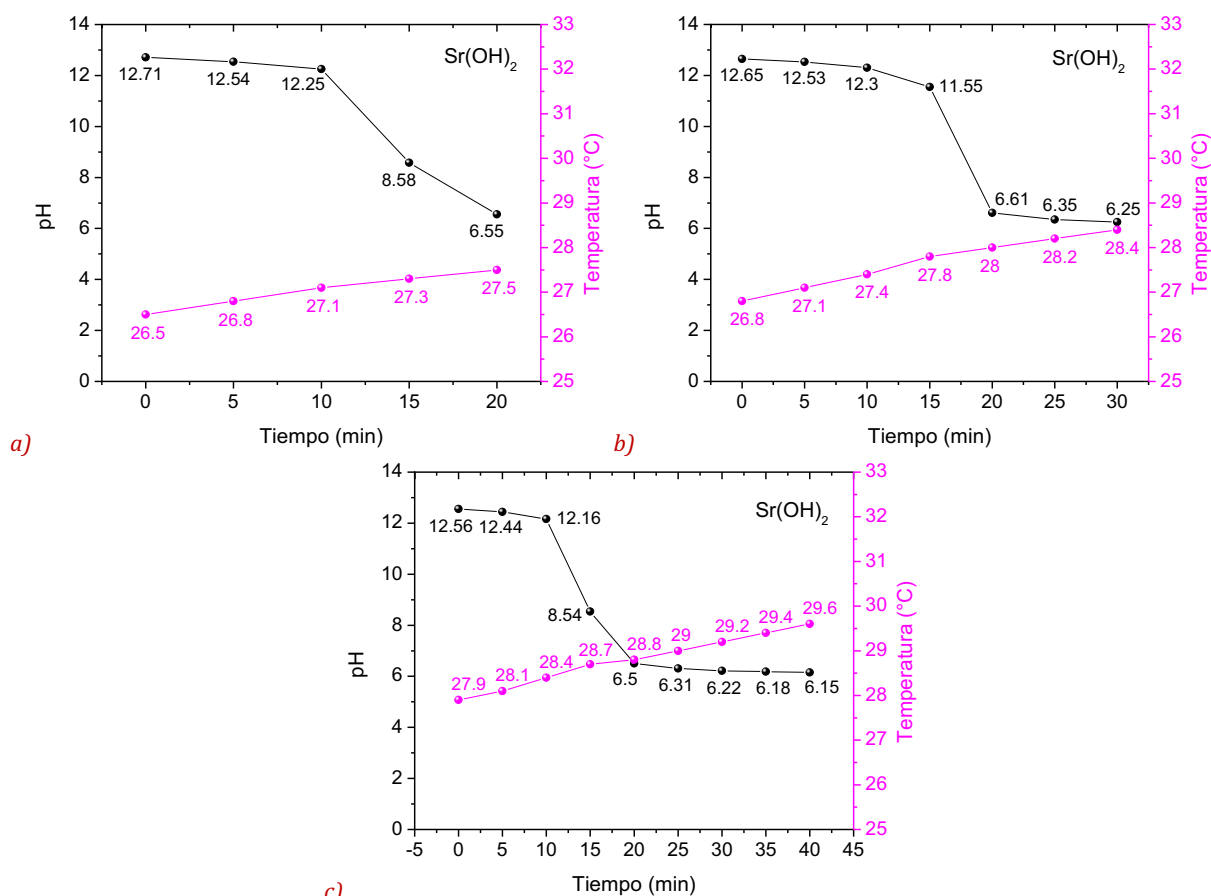


Figura 8.11 Comportamiento del pH y Temperatura durante las reacciones de carbonatación con $\text{Sr}(\text{OH})_2$ a a) 20 minutos, b) 30 minutos y c) 40 minutos.

Durante las pruebas de reacción del CO_2 con solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, se observó que la disminución del pH con respecto al tiempo fue mínima, siendo la máxima reducción de 0.29 unidades de pH a 40 minutos de reacción. También se puede observar que la temperatura aumento continuamente conforme al tiempo de reacción. (Figura 8.12).

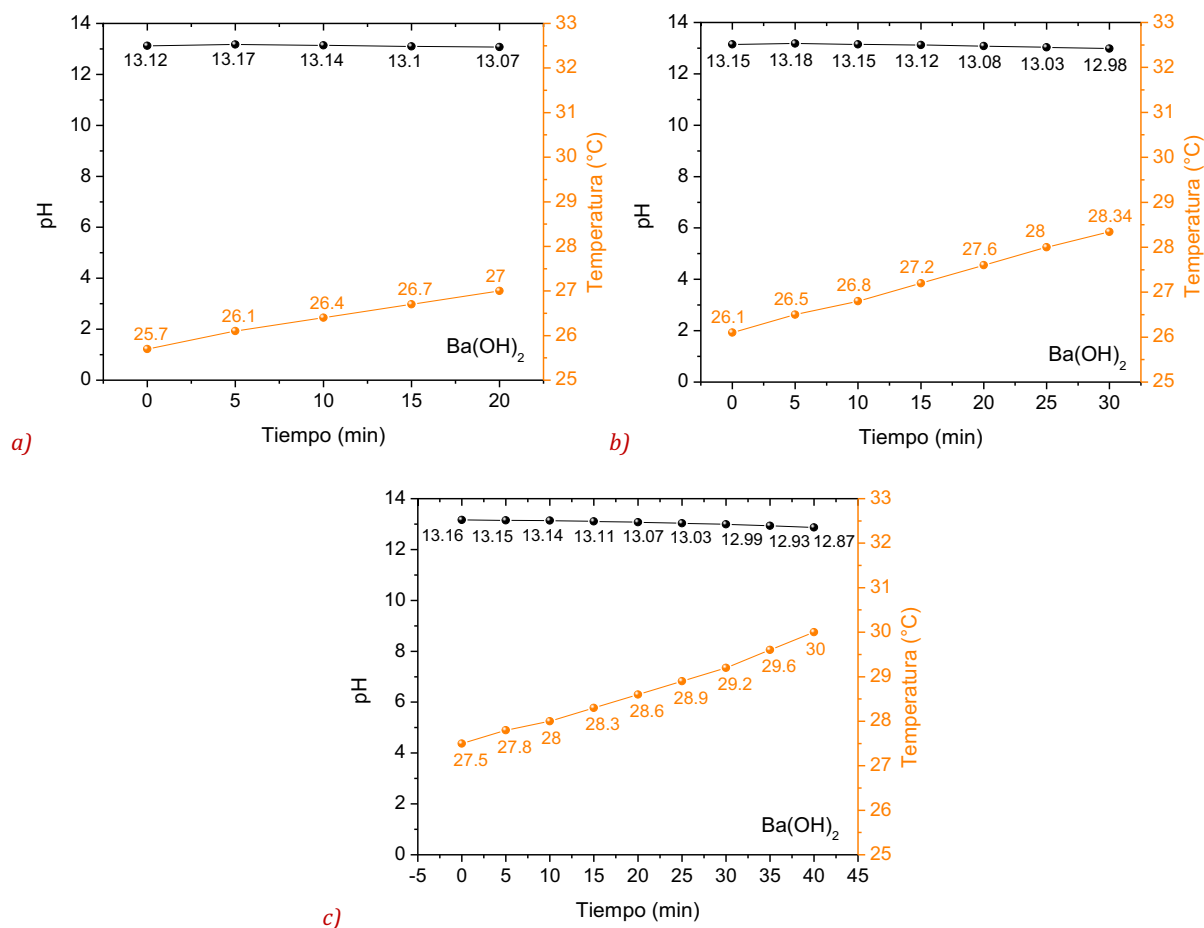


Figura 8.12 Comportamiento del pH y Temperatura durante las reacciones de carbonatación con Ba(OH)_2 a a) 20 minutos, b) 30 minutos y c) 40 minutos.

En relación al sistema CO_2 y solución de $\text{Mg(NO}_3)_2$, en la Figura 8.13 se observa la disminución del pH de la solución y el aumento de la temperatura durante las reacciones, el valor mínimo de pH alcanzado fue de 9.37 después de 40 minutos de reacción.

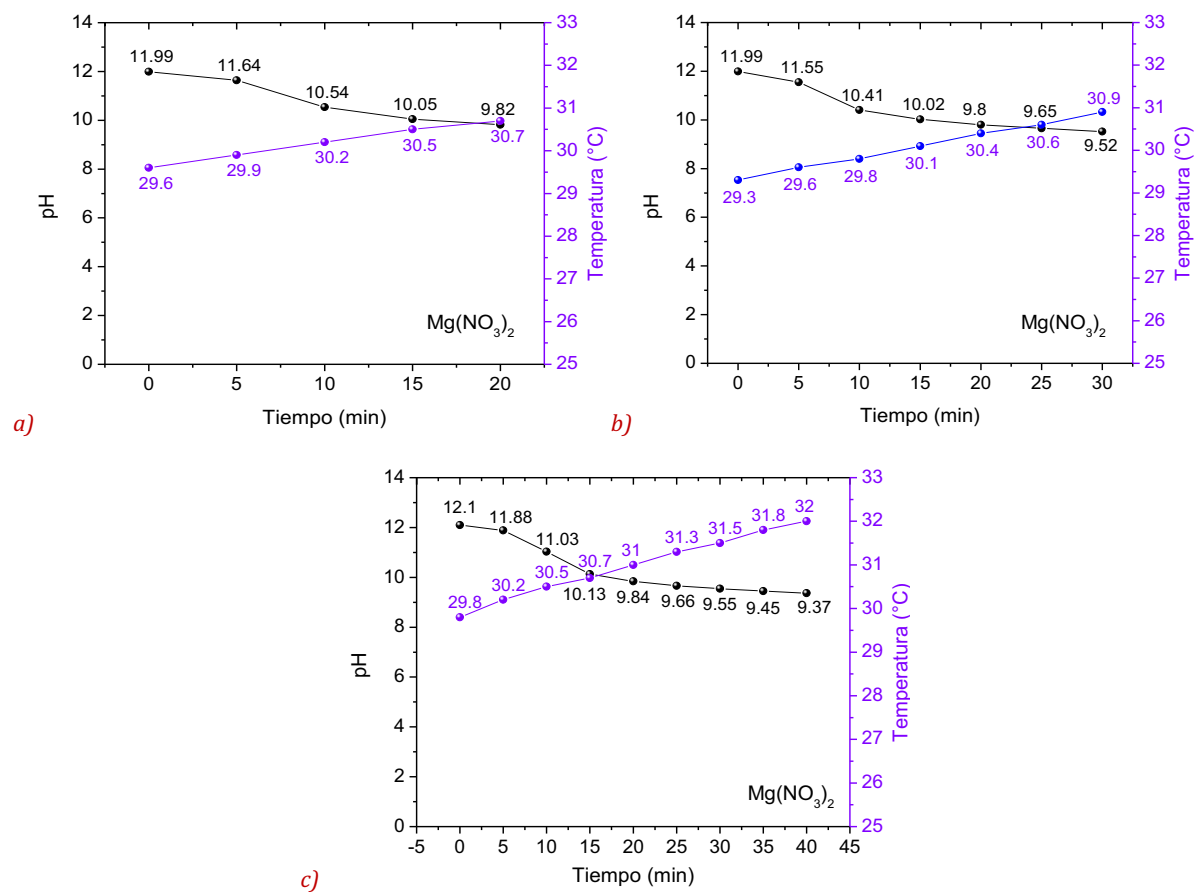


Figura 8.13 Comportamiento del pH y Temperatura durante las reacciones de carbonatación con $Mg(NO_3)_2$ a a) 20 minutos, b) 30 minutos y c) 40 minutos.

8.3.2 Porcentaje de conversión

A partir del peso de los sólidos recuperados secos en las reacciones de carbonatación, se realizó un balance de masa para obtener el porcentaje de conversión con respecto a la concentración inicial de las soluciones alcalinas, el flujo de CO₂ alimentado y el tiempo de cada reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 8.11 y Figura 8.14, en ellas se aprecia que el porcentaje máximo de conversión para las tres soluciones alcalinas se dio a los 20 minutos de reacción, siendo de 40.22% para la reacción con Sr(OH)₂, 85.09% con Ba(OH)₂ y de 57.60% con Mg(NO₃)₂.

Tabla 8.11 Porcentajes de conversión obtenidos en las reacciones de carbonatación.

| Tiempo de reacción (minutos) | Porcentaje de conversión | | |
|---------------------------------|--------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| | Sr(OH) ₂ | Ba(OH) ₂ | Mg(NO ₃) ₂ |
| 20 | 40.22 | 85.09 | 57.60 |
| 30 | 26.06 | 69.07 | 29.07 |
| 40 | 20.11 | 66.50 | 17.67 |

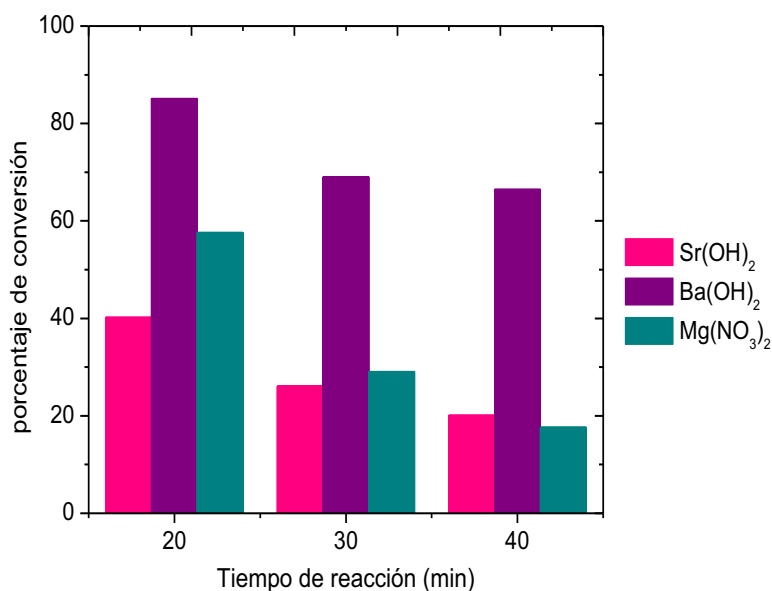


Figura 8.14 Porcentajes de conversión obtenidos en las reacciones de carbonatación.

La disminución del porcentaje de conversión a tiempos más prolongados de reacción se atribuye a la posible disolución de los carbonatos. Algunos autores han reportado que por debajo de 8.3 unidades de pH existe una disolución de los carbonatos y consideran que este valor de pH indica el final de la reacción de carbonatación (Ho et al., 2012, Ebrahimi et al., 2017). Sin embargo, esto puede ser solo en el caso de las reacciones con Sr(OH)₂, donde el pH mínimo alcanzado fue de 6.15 unidades. En el caso de las soluciones de Ba(OH)₂ y Mg(NO₃)₂ se alcanzaron unidades mínimas de pH de 12.87 y 9.37 respectivamente, por lo que las razones de disminución en el porcentaje de conversión no pueden atribuirse directamente a la disolución de carbonatos.

Algunos autores indican que el pH adecuado para reacciones de carbonatación acuosas es arriba de 10 unidades (Ah y Liang, 2004, Azdarpour et al., 2014). En el caso de las reacciones con $\text{Ba}(\text{OH})_2$, como se observó en la Figura 8.12 (de pH y temperatura), el pH se vio disminuido ligeramente incluso a 40 minutos de reacción, siendo apenas perceptible el cambio y encontrándose siempre arriba de las 10 unidades, por lo tanto, el porcentaje de conversión obtenido fue mayor a los tres diferentes tiempos de reacción en comparación con los porcentajes obtenidos con las otras dos soluciones alcalinas. Sin embargo dicho porcentaje de conversión disminuye a tiempos más prolongados de reacción, pero no se atribuye a la disolución de carbonatos dado que el pH en los tres tiempos de reacción se mantiene cercano a 13 unidades. Para comprender mejor este comportamiento descendente del porcentaje de conversión con respecto al tiempo cuando aún se mantiene un pH adecuado para favorecer la carbonatación, es necesario realizar más pruebas estudiando el efecto de cada una de las variables que influyen en el proceso de la captura de CO_2 como son; la presión, temperatura, pH, tiempo y flujo de CO_2 alimentado, ya que por el momento las condiciones de estudio no fueron suficientes para explicar dicho comportamiento.

Los sólidos de magnesio presentan la misma tendencia descendente del porcentaje de conversión con respecto al tiempo de reacción, y tampoco se puede atribuir a la disolución de los carbonatos ya que el pH mínimo encontrado fue de 9.37 unidades a 40 minutos. Para comprender este comportamiento del porcentaje de conversión, de la misma forma que con las reacciones con $\text{Ba}(\text{OH})_2$, es necesario realizar pruebas de carbonatación estudiando el efecto de cada una de las variables que influyen en el proceso de captura, pero además se debe considerar el estudio de la concentración y efecto de los iones en solución, ya que como se ha mencionado, antes de iniciar las reacciones de carbonatación se agregó $\text{Na}(\text{OH})$ a la solución de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ lo que pudo haber interferido en la conversión a carbonato de magnesio e influir en el porcentaje de conversión.

8.3.3 Caracterización de sólidos recuperados

Los sólidos recuperados durante las reacciones de carbonatación fueron caracterizados para conocer su composición y pureza. Los resultados se muestran en los siguientes apartados. Cabe mencionar que para algunos análisis de caracterización se muestran solo los resultados representativos del total de muestras del mismo compuesto.

8.3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La Figura 8.15 muestra la micrografía SEM a 5000 aumentos de los sólidos recuperados en las reacciones de carbonatación con $\text{Sr}(\text{OH})_2$, donde se puede apreciar la morfología definida del material obtenido, también se muestra el análisis elemental donde se observa un contenido en peso de carbono (C) del 12.04%, 31.91% de oxígeno (O) y 56.05% de estroncio (Sr).

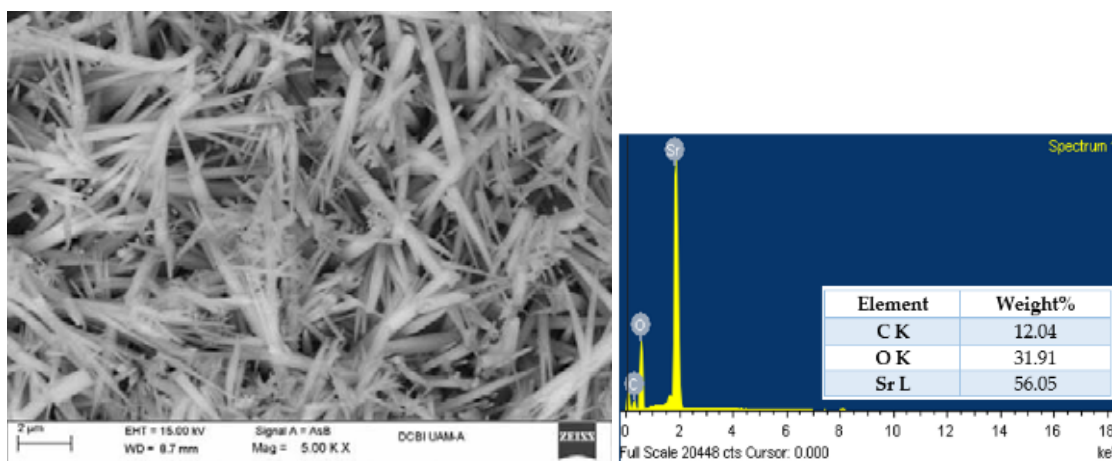


Figura 8.15 Micrografías y análisis EDS de sólidos recuperados después de las reacciones de carbonatación con $\text{Sr}(\text{OH})_2$.

La Figura 8.16 presenta la morfología de los sólidos de bario obtenidos durante las reacciones (vista a 5000 aumentos), además muestra el análisis elemental que indica la presencia de los elementos composicionales del carbonato de bario: carbono 9.04%, oxígeno 25.725% y bario (Ba) 65.23% en peso.

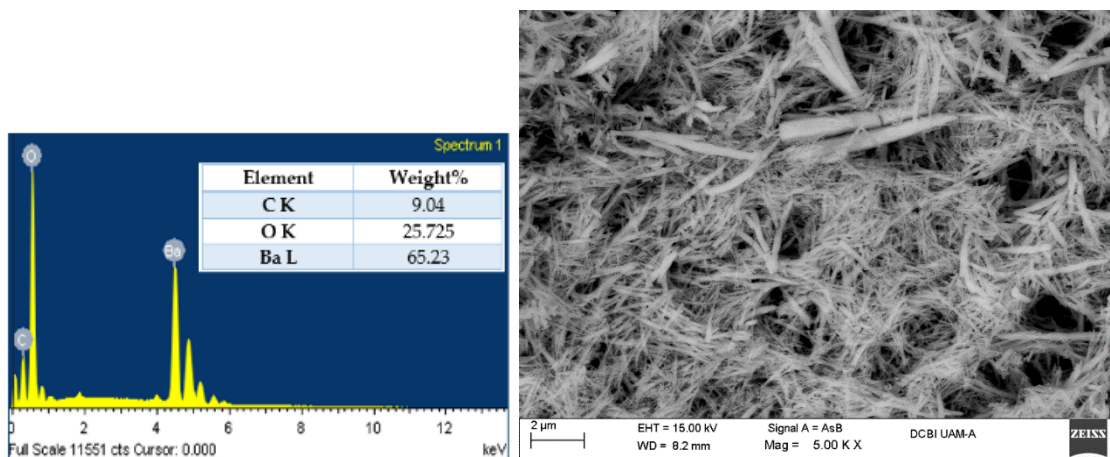


Figura 8.16 Micrografías y análisis EDS de sólidos recuperados después de las reacciones de carbonatación con $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Por último, en la Figura 8.17 se observa la morfología de los sólidos de magnesio (vista a 5000 aumentos) y el análisis elemental que muestra la presencia de carbono, oxígeno y magnesio (Mg), sin embargo, el contenido de carbono en los sólidos es apenas del 2.13% en peso.

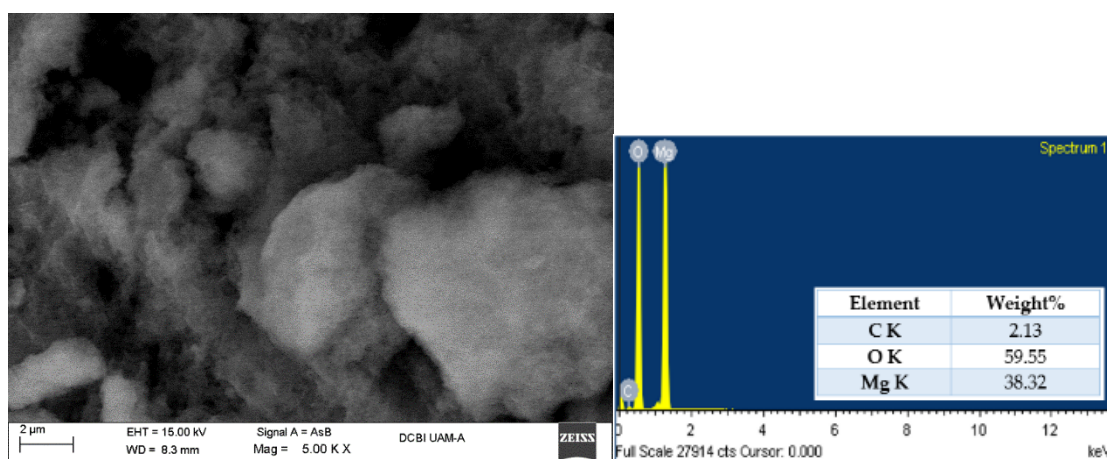


Figura 8.17 Micrografías y análisis EDS de sólidos recuperados después de las reacciones de carbonatación con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Las micrografías de los sólidos recuperados de las reacciones con $\text{Sr}(\text{OH})_2$ y $\text{Ba}(\text{OH})_2$ muestran una morfología bien definida, en contraste, la morfología de los sólidos de magnesio es apenas perceptible a 5000 aumentos, lo que sugiere la formación de nanopartículas, además, el contenido de carbono en la muestra es bajo. Considerando los resultados del análisis elemental de todas las muestras, se puede decir que los sólidos presentan los componentes esenciales de los carbonatos esperados (C, O y el metal alcalinotérreo correspondiente), sin embargo, es necesario evaluar con otras técnicas de caracterización para corroborar o descartar la obtención de los carbonatos deseados.

8.3.3.2 Difracción de Rayos X

En este apartado se presentan los patrones de difracción de rayos X de los sólidos recuperados en las reacciones de carbonatación y son comparados con patrones de referencia obtenidos durante su análisis en el software X'pert HighScore Plus. El software cuenta con una base de datos proveniente del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD) y consta de archivos PDF de los patrones de difracción de rayos X de polvos. Cada archivo PDF cuenta con un código de referencia que corresponde a un compuesto en particular. La base de datos de las tarjetas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) fue el predecesor de los archivos PDF.

En el caso de las muestras obtenidas con la solución de estroncio se identificaron como estroncianita, syn (carbonato de estroncio, SrCO_3) con código de referencia 00-005-0418. En la Figura 8.18 se muestra el patrón de difracción de los sólidos obtenidos con la solución de $\text{Sr}(\text{OH})_2$, comparado con la posición de los picos característicos de la estroncianita obtenidos del archivo PDF 00-005-0418, en la figura se puede apreciar que los picos coinciden en el ángulo 2 teta a 25.1, 36.5, 44.1, 47.6 y 49.9 grados, además la intensidad sugiere una buena cristalinidad por lo que se confirma la obtención del carbonato de estroncio (SrCO_3).

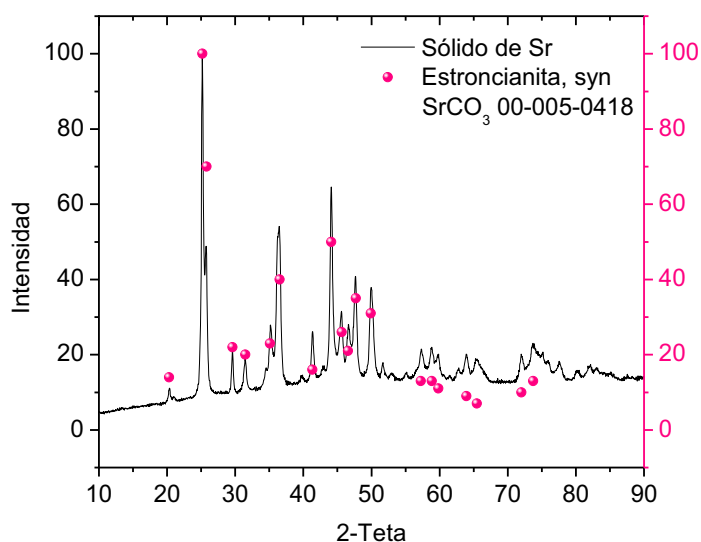


Figura 8.18 Patrón de XRD de sólidos recuperados en las reacciones con $\text{Sr}(\text{OH})_2$ comparado con un patrón de referencia.

Los sólidos obtenidos con la solución de bario fueron identificados como carbonato de bario (BaCO_3) código de referencia 00-001-0506.

La Figura 8.19 muestra el patrón de difracción de los sólidos recuperados en las reacciones con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ comparado con los picos característicos del carbonato de bario de acuerdo con el archivo PDF 00-001-0506, los picos en la posición del ángulo 2 teta a 24.0, 34.2, 42.1, 44.8 y 46.9 grados confirman la obtención del carbonato de bario (BaCO_3) y las intensidades de los picos más intensos sugieren una buena cristalinidad del carbonato de bario.

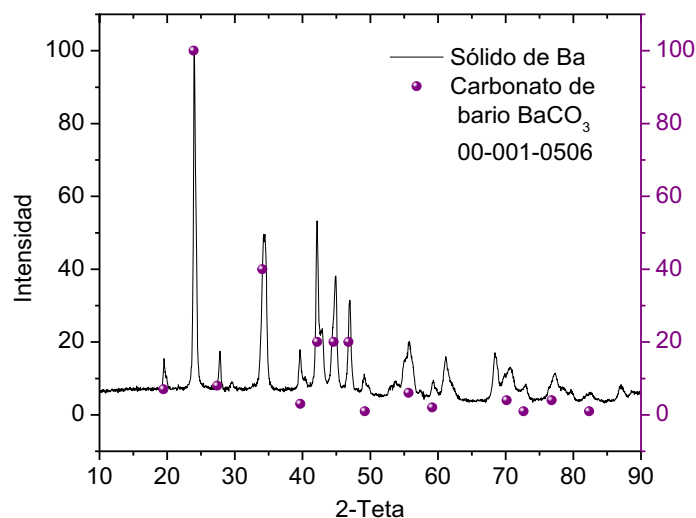


Figura 8.19 Patrón de XRD de sólidos recuperados en las reacciones con Ba (OH)₂ comparado con un patrón de referencia.

Las muestras de magnesio se identificaron como brucita, syn (hidróxido de magnesio, Mg(OH)₂) código de referencia 00-044-1482. En la Figura 8.20 se compara el patrón de difracción de los sólidos recuperados con los picos característicos de la brucita, syn en el ángulo 2 teta a 18.7, 37.9, 50.7, 58.6, 61.9 grados (archivo PDF 00-044-1482) con la finalidad de corroborar la ausencia de carbonatos, y confirmar la obtención de hidróxido de magnesio. Con base en los resultados se descarta la obtención de carbonatos en las reacciones con la solución de Mg(NO₃)₂, debido a la adición de hidróxido de sodio que favoreció la formación del Mg(OH)₂ cuya constante de solubilidad (7.1×10^{-12}) es menor a la del carbonato de magnesio (3.5×10^{-8}).

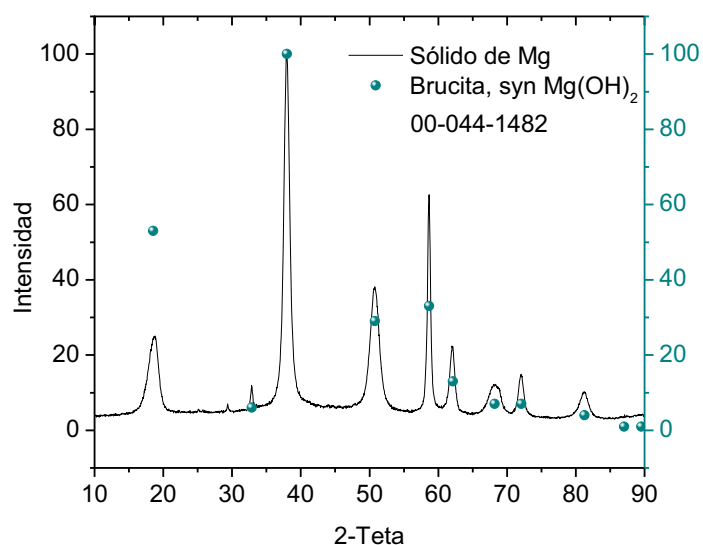


Figura 8.20 Patrón de XRD de sólidos recuperados en las reacciones con Mg(NO₃)₂ comparado con un patrón de referencia.

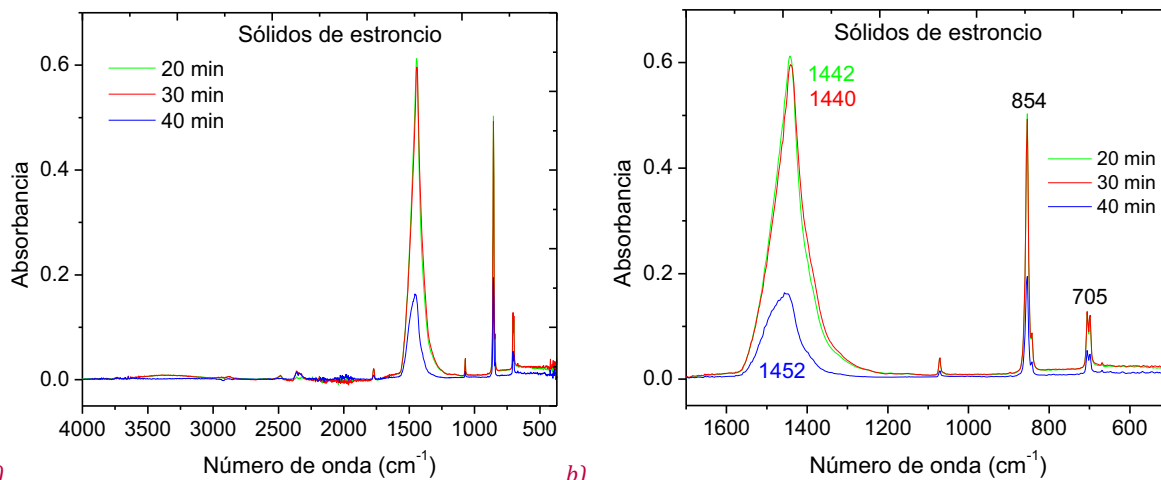
8.3.3.3 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier

En este apartado se muestran los espectros FTIR de los sólidos recuperados de las reacciones del CO_2 con las soluciones alcalinas a diferentes tiempos. Es perceptible que los sólidos obtenidos a partir del mismo compuesto alcalino presentan las mismas bandas de absorción en el espectro FTIR independientemente del tiempo de reacción, la diferencia es solo en la intensidad. También se aprecia la similitud entre los espectros de los sólidos de estroncio y bario, por otro lado, los sólidos de magnesio muestran un espectro distinto a los dos anteriores (Figura 8.21, Figura 8.22 y Figura 8.23).

Con base en la literatura, por lo general, todos los carbonatos presentan las bandas características alrededor de 1500-1400 (fuertes, carbonato unidentado), 900-870 (medias, carbonato bidentado) y 760-710 (débiles, bicarbonato) cm^{-1} . Estas bandas corresponden a las vibraciones características del grupo CO_3^{2-} (Ostrooumov, 2007, Ebrahimi et al., 2017). Además, los carbonatos del grupo calcita se distinguen por las vibraciones cerca de 900-870 cm^{-1} como sería el caso de la magnesita (MgCO_3). Los carbonatos del grupo aragonito se distinguen por las vibraciones cerca de 840-860 cm^{-1} (Ostrooumov, 2007), como se esperaría en los carbonatos de estroncio y bario pertenecientes a este grupo de carbonatos.

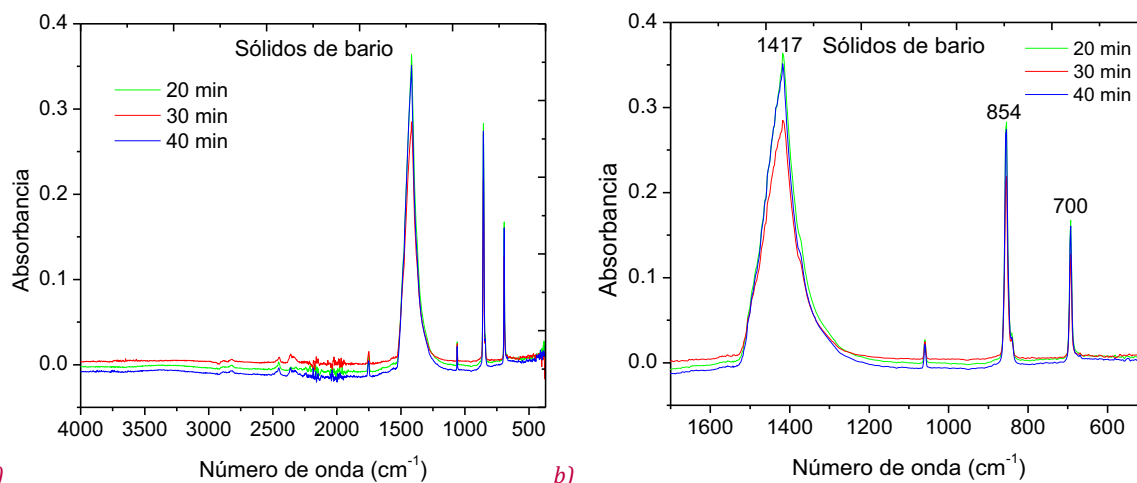
Algunos autores han reportado la intensidad de las bandas de absorción en el espectro FTIR en 1429-1492, 879 y 706 cm^{-1} de carbonatos obtenidos a partir de reacciones de carbonatación para la captura de CO_2 (Soong et al., 2006, Ebrahimi et al., 2017).

En la Figura 8.21 se presenta el espectro FTIR de los sólidos obtenidos de las reacciones con $\text{Sr}(\text{OH})_2$ a diferentes tiempos de reacción. El espectro consta de tres bandas de absorción, pero existe una diferencia en la intensidad de las bandas ya que se ve disminuida a mayores tiempo de reacción, además, se nota un ligero desplazamiento de la banda de absorción más intensa, encontrándose a 1442 cm^{-1} a 20 min, a 1440 cm^{-1} a 30 min y a 1452 cm^{-1} a 40 minutos de reacción. Las otras dos bandas de absorción presentes en los espectros se encuentran en la misma posición para los diferentes tiempos de reacción a 854 y 705 cm^{-1} . La presencia de estas tres bandas de absorción y con base en su posición dentro del espectro FTIR confirman la formación de carbonato en la captura del CO_2 con la solución de $\text{Sr}(\text{OH})_2$, obteniendo carbonato de estroncio (SrCO_3), carbonato del grupo aragonito (banda de absorción a 854 cm^{-1}).



a) b)
 Figura 8.21 Espectro FTIR de los sólidos recuperados en las reacciones de carbonatación con $\text{Sr}(\text{OH})_2$, a) región de 4000 a 350 cm^{-1} , b) región de 1700 a 500 cm^{-1} .

La Figura 8.22 muestra el espectro FTIR de los sólidos recuperados de las reacciones con $\text{Ba}(\text{OH})_2$. El espectro consta de tres bandas de absorción principales, encontradas a 1417, 854 y 700 cm^{-1} en los tres tiempos de reacción. En este caso la intensidad de las bandas de absorción a 20 y 40 minutos de reacción son muy similares, y por otro lado las intensidades de las bandas a 30 minutos de reacción son ligeramente menores. Las bandas de absorción presentes en el espectro así como su ubicación dentro del mismo, confirman la obtención del carbonato para la captura del CO_2 con la solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ obteniendo carbonato de bario (BaCO_3). De la misma forma que el SrCO_3 , el BaCO_3 corresponde al grupo aragonito de los carbonatos (banda de absorción a 854 cm^{-1}).



a) b)
 Figura 8.22 Espectro FTIR de los sólidos recuperados en las reacciones de carbonatación con $\text{Ba}(\text{OH})_2$, a) región de 4000 a 350 cm^{-1} , b) región de 1700 a 500 cm^{-1} .

En la Figura 8.23 se presenta el espectro FTIR de los sólidos recuperados en las reacciones con solución de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a diferentes tiempos de reacción. El espectro FTIR de cada tiempo de reacción presenta una ligera banda de absorción ubicada a 1386, 1442 y 1398 cm^{-1} a 20, 30 y 40 minutos respectivamente, la cual puede atribuirse al grupo carbonato, sin embargo, en ninguno de los tres casos se encuentra bien definida y su intensidad es muy baja. También se hace notar una banda de absorción entre 4000-3500 cm^{-1} en el espectro de los tres tiempos de reacción, la cual se atribuye a la vibración del grupo hidroxilo (Wang et al., 1998).

Con base a estos resultados y los de XRD se comprueba que el carbonato no logró precipitar y que los sólidos recuperados corresponden a hidróxido de magnesio.

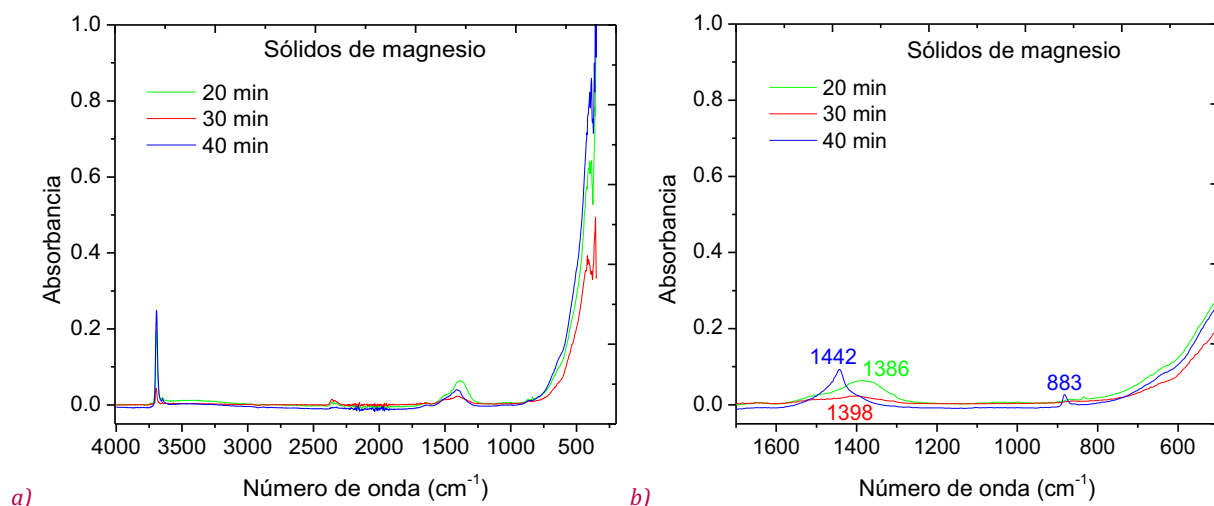
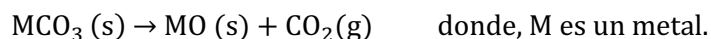


Figura 8.23 Espectro FTIR de los sólidos recuperados en las reacciones de carbonatación con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, a) región de 4000 a 350 cm^{-1} , b) región de 1700 a 500 cm^{-1} .

8.3.3.4 Análisis Termo Gravimétrico

Los resultados del análisis termogravimétrico realizado a los sólidos recuperados en las reacciones de carbonatación se presentan en este apartado.

Los carbonatos metálicos se descomponen en óxidos metálicos y dióxido de carbono cuando son calentados de acuerdo a la siguiente reacción (Mill, 2004):



Con base a los productos de reacción, el contenido de carbono de una muestra se puede cuantificar a través de la pérdida de peso al someterla a calentamiento, debido a que el carbono es liberado en forma de CO_2 .

En la Figura 8.24 se muestra el termograma de los sólidos de estroncio, en él se aprecia una pérdida de peso del 26.5124%, alcanzando la temperatura máxima de descomposición a 943.972°C.

Algunas temperaturas de descomposición térmica del SrCO_3 reportadas son: de 959 a 1027°C en atmósfera de Ar (SrCO_3 comercial) (André y Abadanes, 2017), a partir de 1000°C en atmósfera de aire (Maitra et al., 2008) y a partir de 1075°C obteniendo como productos SrO y CO_2 (Hamer y Hamer, 2004).

Considerando la temperatura a la que se presentó la pérdida de peso en la muestra, se asume la presencia del carbonato de estroncio y la pérdida de peso correspondería al contenido de carbono presente en ella, el cual se desprendió en forma de CO_2 al someterla a calentamiento.

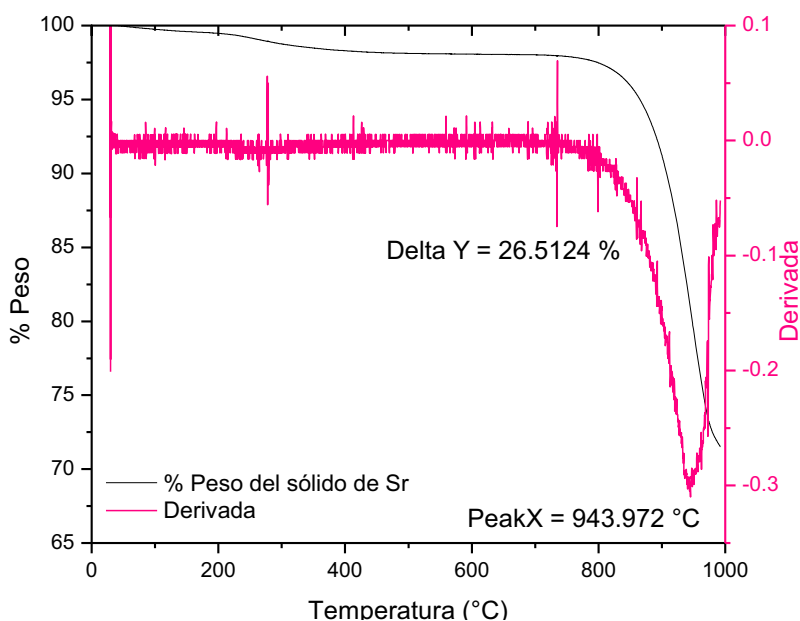


Figura 8.24 Termograma del TGA de los sólidos recuperados en las reacciones de carbonatación con $\text{Sr}(\text{OH})_2$.

La Figura 8.25 muestra el termograma de los sólidos de bario, en él no se observa pérdida de peso de las muestras hasta 900°C, temperatura límite establecida debido a las condiciones de operación de la termobalanza empleada en el análisis.

Algunos autores han reportado que la temperatura de descomposición térmica del BaCO_3 se da por encima de los 1000°C; el del BaCO_3 comercial de 1140 a 1198°C en atmósfera de Ar (André y Abadanes, 2017), a partir de 1000°C en atmósfera de aire (Maitra et al., 2008) y a partir de 1300 °C descomponiéndose a óxido de bario y dióxido de carbono (Ropp, 2012).

En este caso las condiciones del equipo no permitieron observar la pérdida de peso, por lo tanto, no se corroboró la presencia de carbono y no se determinó la temperatura de descomposición térmica del material.

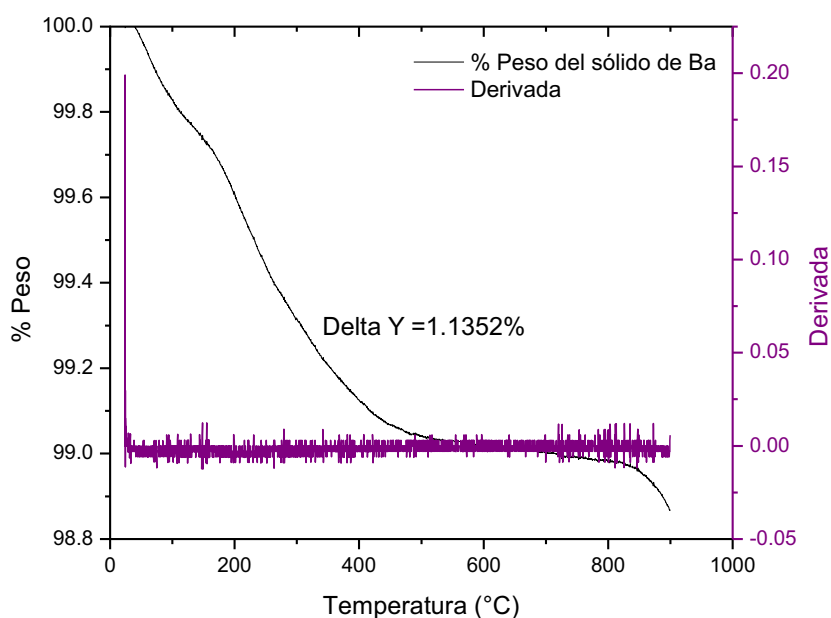


Figura 8.25 Termograma del TGA de los sólidos recuperados en las reacciones de carbonatación con $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

La Figura 8.26 muestra el termograma de los sólidos de magnesio, donde se aprecia la pérdida de peso del 31.4913% alcanzando como temperatura máxima de descomposición a 354.064°C.

La descomposición del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a MgO y agua se ha reportado a temperaturas de 250 a 350°C (Ebrahimi et al., 2018) y de 260 a 330°C (Wang et al., 1998), pero también se han reportado temperaturas de 350 a 450 °C (Földvári, 2011).

Con base en estos datos y en la temperatura máxima de descomposición de la muestra (354.064°C), se crea incertidumbre con respecto a la identificación del material a través de esta técnica de caracterización.

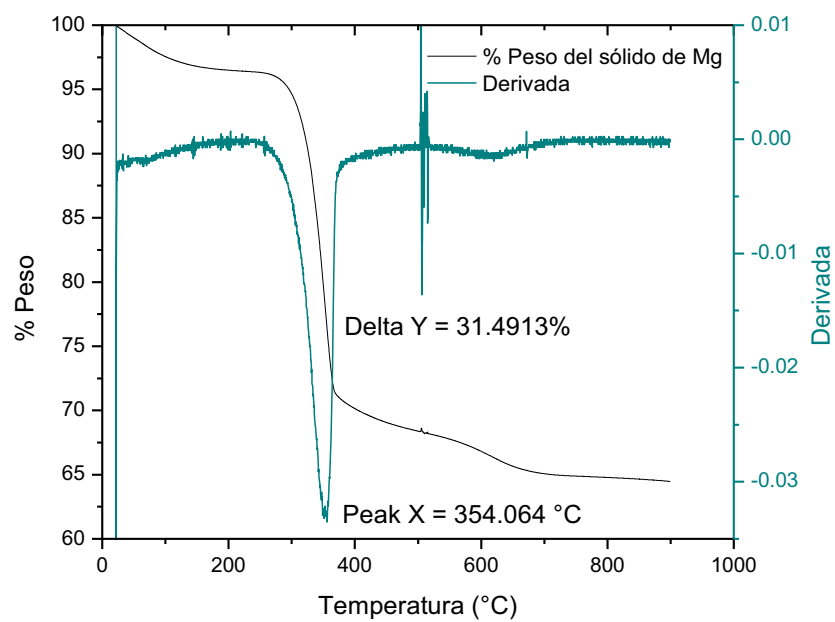


Figura 8.26 Termograma del TGA de los sólidos recuperados en las reacciones de carbonatación con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

9 Conclusiones

Con el presente estudio, fue posible desarrollar y evaluar una tecnología de separación de CO_2 , simulando una mezcla de gases proveniente de un proceso de poscombustión, mediante una membrana zeolítica, y además, el secuestro del CO_2 de bajos caudales volumétricos, mediante reacciones de carbonatación con diferentes soluciones alcalinas, proponiendo así, el uso de una tecnología con el doble beneficio del aprovechamiento de los productos de la captura y el control y reducción de emisiones de CO_2 a la atmósfera.

Los estudios de permeación permitieron explicar el mecanismo de difusión de los gases a través de la membrana, encontrándose difusión superficial como el mecanismo a través del cual se difunden los gases en la película zeolítica. En las pruebas de separación de gases, la selectividad de CO_2 con respecto a N_2 , fue ligeramente mayor con la membrana modificada y sin modificar, obteniendo un factor de separación máximo de 1.9 y 2.1 a 25°C respectivamente y un mínimo a 200°C de 1.2 para ambos casos.

Considerando el mecanismo de difusión y el factor de separación obtenido con el uso de una membrana zeolítica, junto con las características de la propia membrana, se concluye que se cuenta con la tecnología capaz de separar el CO_2 de una mezcla de CO_2/N_2 en las condiciones del estudio, sin embargo, sería posible obtener mejores resultados modificando químicamente la superficie de la membrana con un método adecuado para asegurar el aumento de los sitios alcalinos y por lo tanto aumentar la adsorción y separación del CO_2 .

Se obtuvo una membrana zeolítica para la separación de CO_2 a través de síntesis hidrotérmica. La obtención de la membrana fue confirmada con los resultados de las técnicas de caracterización: SEM/EDS, XRD, FTIR, XPS y TPD. A través de ellas se determinó la composición química de los cristales, se comprobó la formación de la capa de zeolita sobre el soporte utilizado en la síntesis y se confirmó la modificación de la membrana al incorporar el litio. El análisis de espectroscopia de energía dispersiva, el patrón de difracción y las bandas de absorción en el espectro FTIR, corroboraron la obtención de la zeolita, en específico de una zeolita silicalita-1 (del tipo MFI). Con base en los resultados de XPS se determinó que el método de modificación de la membrana permitió depositar el litio sobre su superficie, sin embargo, el análisis de TPD mostró que no se logró incrementar la adsorción de CO_2 sobre la superficie de la zeolita, lo que ayudo a explicar porque no se aumentó la selectividad del CO_2 en la membrana modificada con Li en comparación con la membrana sin modificar.

El sistema de captura de CO_2 mostró que es posible obtener otros compuestos a partir del CO_2 después de su separación. La caracterización mediante XRD, SEM/EDS, FTIR y TGA de estos compuestos, confirmó la obtención de carbonatos en las reacciones realizadas entre el CO_2 y las soluciones de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ y $\text{Ba}(\text{OH})_2$, fijando de esta forma el CO_2 en un material sólido estable con un posible valor agregado. Sin embargo, en las reacciones realizadas con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ no se logró capturar el CO_2 , debido a la precipitación preferencial del hidróxido de magnesio que interfirió en la formación del carbonato, dado que su constante de solubilidad es menor que la de dicho carbonato.

El porcentaje de conversión mostró la importancia del tiempo de reacción para la obtención de los carbonatos, teniendo una mayor conversión a menor tiempo de reacción (20 minutos) con las diferentes soluciones alcalinas. Además, se determinó la importancia del control de flujo de CO_2 alimentado y del nivel de pH de las soluciones para favorecer la formación de los carbonatos.

La obtención de carbonatos de estroncio y bario puede ampliar las posibilidades de captura del CO_2 . En este proceso por lo general son utilizadas fuentes ricas en calcio y magnesio como son los silicatos, residuos industriales y de metalurgia, por lo tanto, al ser posible obtener estos carbonatos, se pueden usar otras fuentes minerales, industriales e incluso residuales que contengan compuestos de estroncio y bario, sin restringir la captura solo con las fuentes de magnesio y calcio, aumentando así la capacidad de almacenamiento del CO_2 .

El sistema de separación y captura de CO_2 propuesto en este trabajo mostró resultados favorables en cuanto a la selectividad del CO_2 en la membrana zeolítica logrando separar el CO_2 de la mezcla sintética de gases post-combustión, con la membrana modificada y sin modificar, por otro lado, la captura presenta una alternativa de fijación del carbono en sólidos obtenidos mediante reacciones de carbonatación los cuales podrían valorizarse comercialmente. Por lo tanto, este sistema puede ser una aportación para la mitigación del efecto invernadero y cambio climático, al disminuir las emisiones de CO_2 a la atmósfera.

10 Recomendaciones

Separación de CO₂

- * Modificar la membrana zeolítica con otras sales de litio o con otro elemento alcalino (como sodio o magnesio) para aumentar los sitios de adsorción del CO₂ e incrementar su selectividad con respecto al nitrógeno.
- * Diseñar y probar un sistema de membranas en serie, donde el permeado de una membrana sea el flujo de alimentación de la siguiente, enriqueciendo en CO₂ el permeado final con el fin de obtener un factor de separación mayor.
- * Realizar pruebas de separación con gases de combustión reales.
- * Rediseñar el sistema de separación de gases para que el CO₂ separado sea directamente alimentado al reactor de carbonatación.

Captura de CO₂

- * Realizar y analizar la conversión del CO₂ a carbonatos en función de la temperatura, presión, pH, iones en solución, flujo de CO₂ alimentado y tiempo.
- * Realizar las reacciones de carbonatación con la solución de Mg(NO₃)₂ sin la adición de Na(OH) o partir de otra sal precursora de magnesio para la obtención del carbonato correspondiente.
- * Utilizar fuentes minerales, industriales o residuales de los cationes alcalinos utilizados en la carbonatación (Sr²⁺, Ba²⁺, y Mg²⁺).
- * Diseñar y probar un sistema de reactores de carbonatación en serie donde el CO₂ que no sea capturado en un reactor sea alimentado al siguiente aumentando la captura de este GEI y obteniendo mayor cantidad de carbonatos que pueden comercializarse.
- * Estudiar el efecto de la presencia de N₂ en el flujo de gas alimentado al reactor de carbonatación considerando que el flujo de gas permeado a través de la membrana no es solo CO₂.

11 Referencias

- * ABADANES, J. C., ARIAS, B., LYNGBELT, A., MATTESSON, T., WILEY, D. E., LI, H., HO, M. T., MANGANO, E. y BRANDANI, S. 2015. Emerging CO₂ capture systems. *International Journal of Greenhouse Gas control*, 40, 126-166.
- * AH, A. y LIANG, F. 2004. CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. *Chemical Engineering Science*, 59, 5241-5247.
- * ANDRÉ, L. y ABADANES, S. 2017. Evaluation and performances comparison of calcium, strontium and barium carbonates during calcination/carbonation reactions for solar thermochemical energy storage. *Journal of Energy Storage*, 13, 193-205.
- * ARESTA, M. 2003. *Carbon dioxide recovery and utilization*, The Netherlands, Kluwer Academic Publishers.
- * ARRUEBO, M., MALLADA, R., y PINA, M. P. 2008, Zeolite membranes: synthesis, characterization, important applications, and recent advances, KUMAR, A., RIZVI, S. y SASTRE, A. M. (eds.), Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications, CRC Press.
- * AYRAL, A., JULBE, A., ROUESSAC, V., ROUALDES, S. y DURAND, J. 2008. Microporous Silica Membrane: Basic Principles and Recent Advances. In: MALLADA, R. y MENÉNDEZ, M. (eds.) *Inorganic Membranes Synthesis, Characterization and Applications*. Gran Bretaña: Elsevier.
- * AZDARPOUR, A., ASADULLAH, M., JUNIN, R., MANAN, M., HAMIDI, H. y MOHAMAD, A. 2014. Carbon Dioxide Mineral Carbonation Through pH-swing Process: A Review. *Energy procedia*, 61, 2783-2786.
- * BACHU, S. 2001. Geological sequestration of anthropogenic carbon dioxide: applicability and current issues. In: GERHARD, L., HARRISON, W. y HANSON, B. (eds.) *Geological Perspectives of Global Climate Change*. Illustrated ed.: AAPG, 2001.
- * BAKKER, W. J. W., VAN DE BROEKE, L. J. P., KAPTEIJN, F. y MOULIJN, J. A. 1997. Temperature Dependence of One-Component Permeation through a Silicalite-I Membrane. *American Institute of Chemical Engineers AIChE* 43, 2203-2214.
- * BAUR, W. H. y FISHER, R. X. 2006. MFI. *Zeolite-Type Crystal Structures and their Chemistry. Framework Type Codes LTA to RHO*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- * BENTHAM, M. y KIRBY, G. 2005. CO₂ Storage in Saline Aquifers. *Oil and Gas Science and Technology*, 60, 559-567.
- * BERNAL, M., CORONAS, J., MENÉNDEZ, M. y SANTAMARÍA, J. 2004. Separation of CO₂/N₂ Mixtures Using MFI-Type Zeolite Membranes. *AIChE Journal*, 50, 127-135.
- * BERNAL, M. P., CORONAS, J., MENÉNDEZ, M. y SANTAMARÍA, J. 2002. Characterization of zeolite membranes by temperature programmed permeation and step desorption. *Journal of Membrane Science*, 195, 125-138.
- * BERNARDO, P., DRIOLI, E. y GOLEMME, G. 2009. Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. *Industrial and engineering chemistry research* 48, 4638-4663.
- * BOBICKI, E. R., LIU, Q., XU, Z. y ZENG, H. 2012. Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38, 302-320.
- * BURGGRAAF, A. J. y COT, L. 1996. *Transport and separation properties of membranes with gases and vapours*, BURGGRAAF, A. J. y COT, L. (eds.), Fundamentals of inorganic membrane science and technology, Elsevier.
- * CARBALLO, L. 2002, *Introducción a la catálisis heterogénea*, Universidad Nacional de Colombia.
- * CARRETERO, M. y POZO, M. 2007. Principales minerales relacionados con la salud o el medio ambiente. *Mineralogía aplicada: salud y medio ambiente*. Editorial Paraninfo.

- * CHEN, Y., WANG, B., ZHAO, L., DUTTA, P. y HO, W. 2015. New Pebax /zeolite y composite membranes for CO₂ capture from flue gas. *Journal of Membrane Science*.
- * CMNUCC. Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático. 1992 Nueva York. Naciones Unidas, 27.
- * CMNUCC 1998. Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. Kyoto: Naciones Unidas.
- * CMNUCC 2007. Unidos por el clima. Guía de la Convención sobre el Cambio Climático y el Protocolo de Kyoto. Naciones Unidas.
- * CUÉLLAR, R. y AZAPAGIC, A. 2015. Carbon capture, storage and utilization technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO₂ utilization*, 82-102.
- * CZYPEREK, M., BOUWMEESTER, H. J., MODIGELL, M., PEINEMANN, K., VOIGT, I., MEULENBERG, W. A., SINGHEISER, L. y STOVER, D. 2009. MEM-BRAIN gas separation membranes for zero-emission fossil power plants. *Energy Procedia*, 303-310.
- * EBRAHIMI, A., SAFFARI, M., HONG, Y., MILANI, D., MONTOYA, A., VALIX, M., MINETT, A. y ABASS, A. 2018. Mineral sequestration of CO₂ using saprolite mine tailings in the presence of alkaline industrial wastes. *Journal of Cleaner Production*, 188, 686-697.
- * EBRAHIMI, A., SAFFARI, M., MILANI, D., MONTOYA, A., VALIX, M. y ABBAS, A. 2017. Sustainable transformation of fly ash industrial waste into a construction cement blend via CO₂ carbonation. *Journal of Cleaner Production*, 156, 660-669.
- * ELDARDIRY, H. y HABIB, E. 2018. Carbon capture and sequestration in power generation: review of impacts and opportunities for water sustainability. *Energy, Sustainability and Society*, 1-15.
- * EPA. 2017. *Overview of Greenhouse Gases. Carbon Dioxide Emissions* [Online]. Available: <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases#carbon-dioxide> [Accessed 15 Agosto 2018].
- * FALCONER, J., NOBLE, R. y SPERRY, D. 1995. Catalytic membrane reactors. In: NOBLE, R. y STERN, A. (eds.) *Membrane Separations Technology. Principles and Applications*. Países bajos: Elsevier.
- * FIGUEROA, J., FOUT, T., PLASYNSKI, S., MCILVRIED, H. y RAMESHWAR, S. 2008. Advances in CO₂ capture technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International Journal of greenhouse gas control*, 2, 9-20.
- * FIGUEROA, M. E. 2007. Los sumideros naturales de CO₂: una estrategia sostenible entre el cambio climático y el Protocolo de Kyoto desde las perspectivas urbana y territorial. illustrated ed.: Universidad de Sevilla, 2007.
- * FÖLDEVÁRI, M. 2011. *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*, Budapest.
- * GALLARDO, J. F. y MERINO, A. 2007. El ciclo del carbono y la dinámica de los sistemas forestales. In: NATURAL, F. G. (ed.) *El papel de los bosques españoles en la mitigación del cambio climático*.
- * GOLDBERG, P., CHEN, Z.-Y., O'CONNOR, W., WALTERS, R. y ZIOCK, H. 2001. CO₂ Mineral Sequestration Studies in US. *Conference: National Conference on Carbon Sequestration, Washington DC, (United States); Related Information: Presentation given at the First National Conference on Carbon Sequestration*. United States: National Energy Technology Laboratory, Pittsburgh, PA (United States).
- * GORGOJO, P., DE LA IGLESIA, O. y CORONAS, J. 2008, *Preparation and characterization of zeolite membranes*. MALLADA, R. y MENÉNDEZ, M. (eds.), *Membrane science and technology series*, 13, elsevier.

- * GUISNET, M. y GILSON, J. P. 2002. *Zeolites for cleaner technologies*, London, Imperial College Press.
- * HAMER, F. y HAMER, J. 2004. *The Potter's Dictionary of Materials and Techniques*. Illustrated ed.: University of Pennsylvania Press.
- * HASEGAWA, Y., KAORI, W., KATSUKI, K. y SHIGEHARU, M. 2001. The separation of CO₂ using Y-type zeolite membranes ion-exchanged with alkali metal cations. *Separation and Purification Technology* 319-325.
- * HERNÁNDEZ, B. 2007. Principios generales del ciclo del carbono en el océano. *Carbono en ecosistemas acuáticos de México*. Instituto Nacional de Ecología.
- * HO, Y., JIN, K., YOUNG, L., MEEHYE, L. y SUK, C. 2012. Evaluation of factors affecting mineral carbonation of CO₂ using coal fly ash in aqueous solutions under ambient conditions. *Chemical Engineering Journal*, 183, 77-87.
- * HOUGHTON, R. A. 2007. Balancing the Global Carbon Budget. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 35, 313-347.
- * HSIEH, H. P. 1996. *Inorganic membranes for separation and reaction*., Netherlands.
- * HUANG, Q. y EIC, M. 2013. Commercial adsorbents as benchmark materials for separation of carbon dioxide and nitrogen by vacuum swing adsorption process. *Separation and Purification Technology*, 103, 203-215.
- * HUERTAS, J. I., GOMEZ, M. D., GIRALDO, N. y GARZÓN, J. 2015. CO₂ Absorbing Capacity of MEA. *Journal of Chemistry*, 2015, 7.
- * HUIJGEN, W. J. J. y COMANS, R. N. J. 2004. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Energy research centre of the Netherlands.
- * IEA 2011. Carbon Capture and Storage and the London Protocol. París, Francia: International Energy Agency.
- * IEA 2017. CO₂ emissions from fuel combustion. International Energy Agency.
- * IEA 2018. Global Energy & CO₂ Status Report 2017. Internacional Energy Agency.
- * INECC. 2016. *Contribuciones Previstas y Determinadas a Nivel Nacional (INDC) para adaptación* [Online]. México. Available: <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/contribuciones-previstas-y-determinadas-a-nivel-nacional-indc-para-adaptacion> [Accessed 27 Septiembre 2018].
- * INECC. 2018. *Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero* [Online]. México. Available: <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efecto-invernadero> [Accessed 29 Septiembre 2018].
- * IPCC 2005. La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono. Suiza: Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático.
- * IPCC 2008. Cambio climático 2007. Suecia: Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático.
- * IPCC 2015a. Cambio climático 2014. Mitigación del cambio climático. *Contribución del grupo de trabajo III al quinto informe de evaluación del IPCC*. Suiza: Grupo Intergubernamental de expertos sobre el cambio climático.
- * IPCC 2015b. Cambio climático 2014: Informe de síntesis. Suiza: Grupo Intergubernamental de expertos sobre el cambio climático.
- * IZA. 2017. *Database of Zeolite Structures*. [Online]. Structure Commission of the International Zeolite Association. Available: http://america.iza-structure.org/IZA-SC/pow_pat.php?STC=MFI&ID=MFI_0 [Accessed 26 Junio 2018].
- * JAREMAN, F., HEDLUND, J., CREASER, D. y STERTE, J. 2004. Modelling of single gas permeation in real MFI membranes. *Journal of Membrane Science*, 256, 81-94.

- * KANELLOPOULOS, N. K. 2000. *Recent advances in gas separation by microporous ceramic membranes*, Netherlands.
- * KANEZASHI, M. y LIN, Y. 2009. Gas Permeation and diffusion characteristics of MFI-Type zeolite membranes at high temperatures. *Journal of Physical chemistry C*, 113, 3767-3774.
- * KÄRGER, J., RUTHVEN, D. y THEODOROU, D. 2012. Medium-Pore (Ten-Ring) Zeolites *Diffusion in Nanoporous Materials*. John Wiley and Sons.
- * KEIZER, K., UHIHORN, R. y BURGGRAAF, T. 1995. Gas separation using inorganic membranes. In: NOBLE, R. y STERN, A. (eds.) *Membrane separation technology. Principles and applications*. Países bajos: Elsevier.
- * KELLER, T. y SHAHANI, G. 2016. *PSA Technology: Beyond hydrogen purification* [online]. Available: <https://www.chemengonline.com/psa-technology-beyond-hydrogen-purification/?printmode=1> [Accessed 28 Noviembre 2018].
- * KLEIN, C. y HURIBUT, C. 1996. Mineralogía sistemática. *Manual de mineralogía*. Reprint ed.: Reverte.
- * KOROS, W. J., MA, Y. H. y SHIMIDZU, T. 1996. Terminology for membranes and membrane processes. *Pure and applied chemical*, 68, 1479-1486.
- * KOSINOV, N., GASCON, J., KAPTEIJN, F. y HENSEN, E. 2016. Recent developments in zeolite membranes for gas separation. *Journal of Membrane separation*, 65-79.
- * KULPRATHIPANJA, S. 2010. Zeolite Characterization. *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. John Wiley y Sons.
- * LARA, M. J. J. 2012. *Captura de CO₂ en materiales cerámicos*. Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana.
- * LECOMTE, F., BROUTIN, P. y LEBAS, É. 2010. CO₂ Capture Technologies to reduce green house gas emissions. TECHNIP.
- * LEUNG, D., CARAMANNA, G. y MAROTO, M. 2014. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 426-443.
- * LI, C., WU, Z., AUERBACH, S., CARRADO, K. y DUTTA, P. 2003. Microporous materials characterized by vibrational spectroscopies. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. CRC Press.
- * LIU, X.-W., FENG, Y.-L. y LI, H.-R. 2011. Preparation of basic magnesium carbonate and its thermal decomposition kinetics in air. *Journal of Central South University*, 18, 1865-1870.
- * LUIS, A., DORADO, A. D., FORTUNY, M., GABRIEL, D., GAMISANS, X., GONZÁLEZ, S. A., HERNÁNDEZ, S., LAFUENTE, J., MONROY, O., MORA, M., REVAH, S. y SIERRA, H. 2017. *Purificación y usos del biogás*, España, Universidad Autónoma de Barcelona.
- * MA'MUN, S., SVENDSEN, H. F., HOFF, K. A. y JULIUSSEN, O. 2007. Selection of new absorbents for carbon dioxide capture. *Energy Conversion and Management*, 48, 251-258.
- * MAITRA, S., CHAKRABARTY, N. y PRAMANIK, J. 2008. Decomposition kinetics of alkaline earth carbonates by integral approximation method. *Cerámica*, 54, 268-272.
- * MANAHAN, S. E. 2006. Química ambiental de la hidrósfera. *Introducción a la química ambiental*. Reverté.
- * MEISEN, A. y SHUAI, X. 1997. Research and development issues in CO₂ capture. *Energy Conversion and Management*, 38, S37-S42.
- * MILL, J. 2004. Changes in matter. *Chemistry - Science and Technology III*. Rex Bookstore, Inc.
- * NETL 2011. Carbon Sequestration Program: Technology Program Plan. National Energy Technology Laboratory.
- * OELKERS, E., GISLASON, S. y MATTER, J. 2008. Mineral carbonation of CO₂. *Elements*, 333-337.

- * OLAJIRE, A. A. 2010. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review. *Energy*, 35, 2610-2628.
- * OLAJIRE, A. A. 2013. A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 109, 364-392.
- * OSTROOUMOV, M. 2007. Espectros infrarrojo de reflexión de minerales de diferentes clases cristalógicas. *Espectrometría infrarroja de reflexión en mineralogía avanzada, geomología y arqueometría*. Illustrated ed.: UNAM.
- * PABBY, A. K., RIZVI, S. S. H. y SASTTRE, A. M. 2008. *Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications*, The United States of America, CRC Press Taylor and Francis Group.
- * PATRICIO, J., ANGELIS DIMAKIS, A., CASTILLO CASTILLO, A., KALMYKOVA, Y. y ROSADO, L. 2017. Region prioritization for the development of carbon capture and utilization technologies. *Journal of CO₂ utilization*, 50-59.
- * PENDERGAST, M. T. M. y HOEK, E. M. V. 2011. A review of water treatment membrane nanotechnologies. *Energy and Environmental Science*, 4, 1946-1971.
- * PNUMA 2005. Cambio climático. Proyecto ciudadanía ambiental global.
- * POSHUSTA, J., NOBLE, R. y FALCONER, J. 1999. Temperature and pressure effects on CO₂ and CH₄ permeation through MFI zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, 160, 115-125.
- * PRIGIOBBE, V., HÄNCHENB, M., WERNER, M., BACIOCCHIC, R. y MAZZOTTIA, M. 2009. Mineral carbonation process for CO₂ sequestration *Energy Procedia*, 1, 4885-4890.
- * RACKLEY, S. 2009. Carbon Capture and Storage. *Carbon Capture and Storage*. Gulf Professional Publishing.
- * RATTAN, L. 2008. Carbon sequestration. *Philosophical transactions of the royal society B*, 363, 815-830.
- * REYNIR, S., WOLFF, D., STEFANSSON, A., OELKERS, E., GUNNLAUNSSON, E., SIGURDARDOTTIR, H., SIGFUSSON, B., BROECKER, W., MATTER, J., STUTE, M., AXELSSON, G. y FRIDRIKSSON, T. 2010. Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4, 537-545.
- * ROPP, R. 2012. Alkaline earth oxy-carbon compounds. *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*. Newnes.
- * SEMARNAT 2014. Programa Especial de Cambio Climático 2014-2018 (PECC). México.
- * SEMARNAT 2015. Compromisos de mitigación y adaptación ante el cambio climático para el período 2020-2030. México.
- * SENER 2012. Atlas de almacenamiento geológico de CO₂ México. In: ENERGÍA, S. D. (ed.). México.
- * SEONHYE, L., JI WHAN, K., SOOCHUM, C., JUN HWAN, B. y SEUNG WOO, L. 2016. CO₂ sequestration technology through mineral carbonation: An extraction and carbonation of blast slag. *Journal of CO₂ Utilization*, 336-345.
- * SEUL, Y. L. y SOO, J. P. 2015. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 1-11.
- * SILVESTRE ALBERO, J., SILVESTRE ALBERO, A., CASCO, M. y RODRÍGUEZ REINOSO, F. 2014. Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO₂. *Anales química*. España: Real Sociedad Española de Química.
- * SNOEYINK, V. y JENKINS, D. 1996. Precipitación y disolución. *Química del agua*. Limusa.
- * SOONG, Y., FAUTH, D. L., HOWARD, B. H., JONES, J. R., HARRISON, D. K., GOODMAN, A. L., GRAY, M. L. y FROMMELL, E. A. 2006. CO₂ sequestration with brine solution and fly ashes. *Energy conversion and management*, 47, 1676-1685.

- * THERMO FISHER SCIENTIFIC. 2018. *Lithium* [Online]. Available: <https://xpssimplified.com/elements/lithium.php#aboutthiselement> [Accessed 15 Agosto 2018].
- * THOMAS, W. J. y CRITTENDEN, B. 1988. *Adsorption Technology and Design*, Elsevier Science and Technology Books.
- * VAN DEN BROEKE, L. J. P., BAKKER, W. J. W., KAPTEIJN, F. y MOULIJN, J. A. 1999. Transport and separation properties of a silicalite-1 membrane-I. Operating conditions. *Chemical Engineering Science*, 54, 245Ð258.
- * VERDUYN, M., GEERLINGS, H. y VAN MOSSEL, G. 2011. Review of the various CO₂ mineralization product forms. *Energy procedia*, 2885-2892.
- * WANG, J., NOVARO, O., BOKHIMI, X., LÓPEZ, T., GÓMEZ, R., NAVARRETE, J., LLANOS, M. y LÓPEZ, E. 1998. Characterizations of the thermal decomposition of brucite prepared by sol-gel technique for synthesis of nanocrystalline MgO. *Materials Letters*, 35, 317-323.
- * WOOD, K. y TEETER, G. 2018. XPS on Li-Battery-Related Compounds: Analysis of Inorganic SEI Phases and a Methodology for Charge Correction. *ACS Applied energy materials*, 1, 4493-4504.
- * XIAOYAO, T. y KANG, L. 2015. *Inorganic Membrane Reactors: Fundamentals and Applications*.
- * YANG, H., XU, Z., FAN, M., GUPTA, R., SLIMANE, R. B., BLAND, A. E. y WRIGHT, I. 2008. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of environmental sciences*, 14-27.
- * YANG, R. T. 2003. *Adsorbents Fundamentals and Applications*, New Jersey, Wiley Interscience. John Wiley and Sons, Inc.
- * YURRAMENDI, L., CABALLERO, S. y DEL RÍO, C. 2011. Los residuos industriales como reactivos para el secuestro de CO₂. *Afinidad Revista de Química teórica y aplicada*.
- * ZHAO, S., FERON, P., DENG, L., FAVRE, E., CHABANON, E., YANG, S., HOU, J., CHEN, V. y QI, H. 2016. Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon captures: A state-of-the-art review of new developments. *Journal of Membrane Science*, 180-206.

ANEXO A Técnicas de caracterización

1) Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (SEM/EDS)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) examina la estructura microscópica escaneando la superficie de los materiales. Una imagen SEM está formada por un haz enfocado de electrones que explora el área de la superficie de una muestra. Quizá la característica más importante de un SEM es la apariencia tridimensional de sus imágenes debido a su gran profundidad de campo. Un sistema SEM permite obtener información química de una muestra mediante el uso de diversas técnicas, incluso equipando el espectrómetro de dispersión de energía de rayos X (EDS) (Leng, 2013).

El SEM utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de muestras sólidas. Las señales que se derivan de las interacciones electrón-muestra revelan información que incluye morfología externa (textura), composición química y estructura cristalina y orientación de los materiales que componen la muestra. Los electrones acelerados en un SEM transportan cantidades significativas de energía cinética, y esta energía se disipa como una variedad de señales producidas por las interacciones electrón-muestra cuando los electrones incidentes son desacelerados en la muestra sólida. Estas señales incluyen electrones secundarios y electrones retrodispersados para obtener imágenes de muestras: los electrones secundarios son más valiosos para mostrar morfología y topografía en muestras y los electrones retrodispersados son más valiosos para ilustrar los contrastes en la composición en muestras multifase (es decir, para discriminación de fase rápida) (Swapp, 2017).

La dispersión elástica e inelástica son los procesos de interacción atómica elemental, aunque la señal final utilizada para la formación de imágenes es, con pocas excepciones, no el resultado de procesos de dispersión única, sino de la difusión completa de electrones causada por la pérdida gradual de la energía electrónica (Reimer, 2013).

Cuando los electrones de alta energía golpean una muestra, producen dispersión elástica o inelástica. La dispersión elástica produce electrones electrodispersos (BSE, por sus siglas en inglés), que son electrones incidentes dispersados por los átomos en la muestra. La dispersión inelástica produce electrones secundarios (SE, por sus siglas en inglés), que son electrones expulsados de los átomos en la muestra. Los BSE se desvían típicamente de la muestra en ángulos grandes y con poca pérdida de energía; Por lo general, retienen el 60-80% de la energía de los electrones incidentes. En contraste, los SE se desvían típicamente en ángulos pequeños y muestran una energía mucho menor en comparación con los electrones incidentes (Leng, 2013).

Durante la dispersión inelástica, un electrón incidente transfiere energía cinética a un electrón en un átomo de muestra. Cualquier electrón en el átomo de la muestra con suficiente energía cinética dejará su orbital para convertirse en un SE. La energía SE suele estar en el rango de aproximadamente 3-5 eV. En términos de utilidad, las SE son las señales promisorias para lograr el contraste topográfico, mientras que las BSE son útiles para la formación del contraste de la composición elemental (Leng, 2013).

El modo SE es el más importante porque estos electrones se pueden recolectar fácilmente por medio de una rejilla de colector sesgada positivamente colocada en un lado de la muestra gracias a su baja energía de salida de unos pocos voltios de electrones. Detrás de la rejilla del colector, los SE se aceleran en un centelleador sesgado a + 10 kV y los cuantos de luz generados se registran por un fotomultiplicador. Un detector de este tipo es un amplificador eficiente, que introduce poco ruido. En una lente de electrones muy excitada, el SE se mueve en trayectorias de tornillo a través del campo de la misma a lo largo de las líneas de la inducción magnética y puede ser recogido fuera de la lente por un detector de centelleo. A diferencia de los SE, los BSE se desplazan en trayectorias rectas. La emisión de BSE depende de la inclinación de la superficie, la topografía de la superficie se puede visualizar con aumentos más bajos con un mejor efecto de sombra que con SE (Reimer, 2013).

La espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, (EDS), es una técnica específica para la detección y la determinación de la distribución de energía de la fluorescencia de rayos X, es la zona donde los rayos X se emiten desde un material cuando son bombardeados por radiación de alta energía (electrones, iones, rayos X, neutrones, rayos gamma). Algunas de las energías de rayos X emitidas son características de los átomos presentes, lo que permite la identificación atómica en el material de interés. En el EDS se utiliza un detector de rayos X de estado sólido y electrónica de conteo de impulsos. El detector convierte un fotón de rayos X entrante en un pulso electrónico de amplitud proporcional a la energía de los rayos X. La electrónica de procesamiento de señales cuenta el número de pulsos de cada amplitud diferente, lo que resulta en un histograma de energía de rayos X en función de la intensidad. Las energías de rayos X permiten la identificación del átomo, y las intensidades de pico relativas pueden relacionarse con concentraciones atómicas relativas por comparación con estándares, o por cálculos teóricos (Wachs, 1993).

Todos los elementos con un número atómico más alto que Li son, en principio, detectables. En la práctica, la EDS se utiliza principalmente junto con columnas de haz de electrones (SEM, TEM, STEM, instrumentos Auger) como fuente de excitación. La profundidad de sondeo depende principalmente de la energía del haz de electrones y del material que se está sondeando. Puede variar desde tan poco como 20 nm hasta tanto como 5000 nm. La resolución lateral es similar a la profundidad probada, pero no está determinada por el diámetro del haz primario. Está determinada por la energía del haz y el material de la muestra, ya que el haz se propaga dispersándose a medida que penetra en el material, creando rayos X en este volumen ampliado. La fuerza particular del EDS es la detección simultánea (o paralela) de elementos de forma rápida y económica, colocando el detector físicamente pequeño dentro del SEM u otro sistema de haz de electrones; por ello, agrega una capacidad analítica elemental para generar imágenes de columnas de haz de electrones (Wachs, 1993).

2) Difracción de Rayos X (XRD)

Los métodos de difracción de rayos X son los métodos más efectivos para determinar la estructura cristalina de los materiales. Pueden identificar compuestos químicos a partir de su estructura cristalina, no de sus composiciones de elementos químicos. Esto significa que se pueden identificar los diferentes compuestos (o fases) que tienen la misma composición. Los métodos de difracción incluyen la difracción de rayos X, la difracción de electrones y la difracción de neutrones. La difracción de rayos X por cristales se descubrió en 1912, y desde entonces ha sido la técnica más ampliamente estudiada y utilizada para la caracterización de materiales (Leng, 2013).

Los rayos X se generan cuando los electrones se aceleran rápidamente a una velocidad muy alta. Por lo general, se producen mediante un tubo de rayos X que contiene dos electrodos metálicos: un cátodo (fuente de electrones) y un ánodo (objetivo metálico). El cátodo se mantiene a una tensión negativa alta y el ánodo, a potencial de tierra. Un filamento de tungsteno dentro del cátodo se calienta por el paso de una corriente eléctrica y produce electrones. Un alto potencial eléctrico en el rango de 20-60 kV acelera los electrones emitidos por el filamento caliente hacia el objetivo de metal. Cuando chocan con el objetivo, los electrones pierden su energía cinética y la energía perdida se emite como rayos x (Lee, 2017).

La difracción del haz de rayos X por un material cristalino es un proceso de dispersión del haz por los electrones asociados con los átomos en cualquier cristal, y la interferencia de estos rayos X dispersos debido a la disposición periódica de los átomos en el cristal y su simetría, este proceso conduce a la mejora de la intensidad de la radiación dispersada en ciertas direcciones debido a la interferencia constructiva controlada por la periodicidad y la simetría y la interferencia destructiva en todas las demás direcciones. La medición de las direcciones de los haces constructivos permite determinar las propiedades fundamentales del estado cristalino, la magnitud de la celda unitaria fundamental del cristal y su simetría (Chung y Smith, 1999).

Hay tres tipos de información en cualquier patrón de difracción, estado geométrico, estructural y físico. Se reflejan en los datos de difracción, respectivamente, como la posición del haz difractado en el espacio, la intensidad del haz difractado y la desviación angular de la intensidad respecto del ángulo de difracción ideal. En un patrón de difracción de polvo, estos tres tipos se reducen a la posición angular del pico de difracción, la intensidad integrada del pico de difracción y el perfil del pico. La posición del pico está controlada por la ecuación de Bragg (Chung y Smith, 1999).

La ley de Bragg es una forma simple de describir la difracción de rayos X por un cristal. En la Figura 1, los rayos X incidentes golpean los planos de cristal con un ángulo de incidencia θ y un ángulo de reflexión θ . El pico de difracción se observa cuando se cumple la condición de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde, λ es la longitud de onda, d es la distancia entre cada plano de cristal adyacente (espaciado d), θ es el ángulo de Bragg en el que se observa un pico de difracción y n es un número entero, llamado orden de reflexión. Eso significa que la condición de Bragg con el mismo espaciado d y el ángulo de 2θ puede ser satisfecha por varias longitudes de onda de rayos X. La reflexión de primer orden ($n = 1$) proviene de la energía fundamental, y las reflexiones de segundo o tercer orden provienen de energías armónicas dos o tres veces la energía fundamental. En la difracción de rayos X usando una sola longitud de onda, la ecuación de Bragg se expresa típicamente con $n = 1$ para el primer orden

de difracción porque las reflexiones de orden superior se pueden considerar como procedentes de diferentes planos reticulares. Por ejemplo, la reflexión de segundo orden desde los planos (hkl) es equivalente a la reflexión de primer orden desde los planos ($2h, 2k, 2l$). El pico de difracción se muestra como intensidades difractadas en un rango del ángulo 2θ (He, 2018).

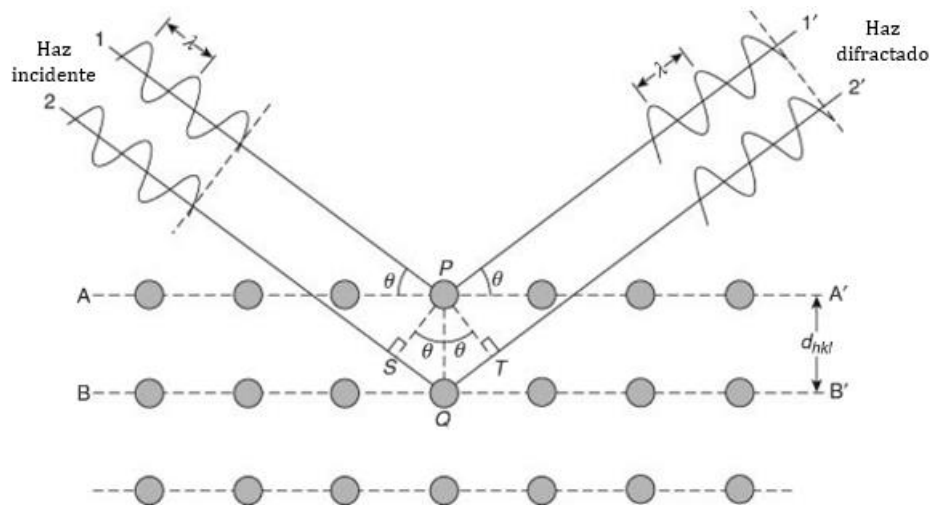


Figura 1 Difracción de Bragg por planos cristalinos adaptado de (Leng, 2013).

Los índices de Miller son las intercepciones recíprocas del plano en los ejes de la celda unitaria. Si el plano de cristal hace intercepciones fraccionarias de $1/h$, $1/k$, $1/l$ con los tres ejes de cristal respectivamente, los índices de Miller son hkl . Si el plano corre paralelo a un eje, la intersección es infinita, por lo que el índice de Miller es 0. Los índices más pequeños describen la orientación y el espaciado de una familia de planos. El espaciado entre planos adyacentes en una familia se conoce como el espaciado d . El símbolo hkl se refiere a todos los planos que son simétricos equivalentes a hkl . Este grupo de planos equivalentes se denomina planos de una forma (He, 2018). Aunque se puede encontrar un conjunto de planos paralelos a él para cada plano, los índices de Miller usualmente se refieren a ese plano en el conjunto que está más cercano al origen. Cuando un plano intercepta en el lado negativo en cualquier eje, dicho valor negativo se representa escribiendo una barra sobre los índices de Miller (Waseda et al., 2011).

El difractograma de rayos X de polvo proporciona la posición, la intensidad y el perfil de los picos en función del ángulo 2θ . Con esta información es posible la identificación y cuantificación de fases cristalinas, la determinación del tamaño del cristal y su simetría, de la celda unitaria, y con conocimientos suficientes de cristalografía, la resolución de la estructura de materiales policristalinos, es decir, la determinación de la posición de cada uno de sus átomos (ICP, 2018).

3) Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son exactamente fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en la molécula (Skoog et al., 1998).

El número total de modos de vibración se relaciona con los grados de libertad en el movimiento molecular. Para N núcleos atómicos en una molécula, hay $3N$ grados de libertad porque cada núcleo puede moverse en las direcciones x , y o z en un espacio tridimensional. Sin embargo, entre los $3N$ grados de libertad, hay tres relacionados con la translación de una molécula a lo largo de las direcciones x , y o z como un cuerpo rígido sin estirar ningún enlace que conecte los núcleos ni cambie ningún ángulo de enlace. Además, hay 3 grados de libertad relacionados con la rotación de una molécula alrededor de los ejes x , y o z como un cuerpo rígido. Las vibraciones moleculares están relacionadas solo con los grados internos de libertad en una molécula sin translación ni rotación del cuerpo rígido. Por lo tanto, los modos de vibración total de una molécula N -atómica deberían ser $3N - 6$. Para una molécula lineal, la rotación alrededor del eje de enlace no tiene sentido, considerando los núcleos como puntos en el espacio. Por lo tanto, solo hay dos grados de libertad de rotación para la molécula, y los modos de vibración total deben ser $3N - 5$ para una molécula lineal (Leng, 2013).

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión (Figura 2). Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia inter atómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión (Skoog et al., 1998). Algunos enlaces se pueden estirar en fase (estiramiento simétrico) o fuera de fase (estiramiento asimétrico) (Stuart, 2004).

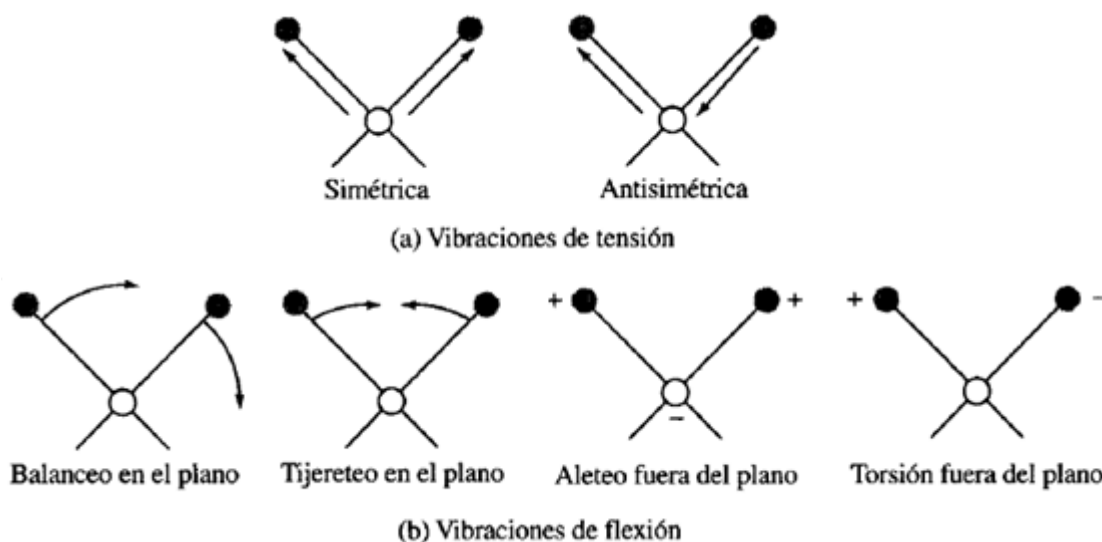


Figura 2 Tipo de movimientos vibracionales de las moléculas (Skoog et al., 1998).

Las técnicas espectrométricas se fundamentan en la interacción de la materia con la radiación. Esta interacción involucra procesos como la absorción o la difusión. Cuando una molécula absorbe o emite un fotón, su estado energético cambia. En general, este cambio se manifiesta como un cambio

en la energía de transición de una molécula y como un cambio en la energía de transición de una molécula y como un cambio en su estado electrónico, vibracional o rotacional (Ostrooumov, 2007).

El espectro infrarrojo de absorción, reflexión o de emisión de un compuesto inorgánico u orgánico es una característica única del mismo. Para una molécula dada su espectro de absorción/emisión/reflexión constituye una “huella digital” de la misma (Ostrooumov, 2007).

Una molécula solo puede absorber radiación infrarroja cuando la frecuencia de dicha radiación coincide con la frecuencia de uno de los modos fundamentales de vibración de la molécula. Esto significa que el movimiento vibratorio de una pequeña parte de la molécula aumenta mientras que el resto de la molécula no se ve afectada (Stuart, 2004).

En espectroscopia de infrarrojo (IR), un haz de luz (radiación electromagnética) en la región de longitud de onda infrarroja incide en la muestra y se escanea la longitud de onda/frecuencia. Siempre que haya una coincidencia de la frecuencia de la luz con la frecuencia vibracional de un modo vibratorio dentro de la muestra (es decir, la vibración de las posiciones atómicas) es posible que la radiación a esa frecuencia sea absorbida y la vibración excitada (se aplican las reglas de selección y no todas las vibraciones pueden ser excitadas). La absorción que se produce, como una función de la longitud de onda IR, se monitoriza comparando la intensidad de entrada de la radiación con la intensidad de salida, revelando así las frecuencias de vibración existentes en la muestra. Dado que un valor de frecuencia de vibración depende de la unión entre los átomos involucrados en esa vibración, las frecuencias de vibración de los materiales son características de los grupos químicos existentes en el material, por lo que la determinación de las frecuencias vibracionales presentes permiten determinar qué grupos químicos están presentes (Wachs, 1993).

La región infrarroja se divide en tres zonas principales:

- * Infrarroja cercana 13333-4000 cm^{-1}
- * Infrarroja mediana 4000-400 cm^{-1}
- * Infrarroja lejana 400-10 cm^{-1} (Ostrooumov, 2007).

El espectro infrarrojo medio se utiliza en el análisis orgánico cualitativo y la determinación estructural, teniendo como base los espectros de absorción. Además se utiliza en el análisis cuantitativo de muestras complejas, mediante espectrometría de absorción y emisión, en estudios microscópicos de superficies, análisis de sólidos mediante reflectancia total atenuada y reflectancia difusa, medidas fotoacústicas y otras (Skoog et al., 1998).

La reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés) utiliza el fenómeno de la reflexión interna total. Un haz de radiación que entra en un cristal sufrirá una reflexión interna total cuando el ángulo de incidencia en la interfaz entre la muestra y el cristal sea mayor que el ángulo crítico, donde este último es una función de los índices de refracción de las dos superficies. El haz penetra una fracción de una longitud de onda más allá de la superficie reflectante y cuando un material que absorbe selectivamente la radiación está en contacto cercano con la superficie reflectante, el haz pierde energía en la longitud de onda donde el material absorbe. La radiación atenuada resultante se mide y grafica en función de la longitud de onda del espectrómetro y da lugar a las características espectrales de absorción de la muestra (Stuart, 2004). ATR es rápida, no destructiva y no requiere preparación de muestras (Larkin, 2011).

La reflectancia difusa (DRIFTS, espectroscopia de transformada de Fourier infrarroja por reflectancia difusa, por sus siglas en inglés) se aplica para analizar polvos y sólidos de superficie rugosa. Normalmente, la técnica se aplica a los polvos ya que la técnica se basa en la dispersión de la radiación dentro de la muestra (Larkin, 2011). En la reflectancia difusa, la energía que penetra en una o más partículas se refleja en todas las direcciones y este componente se denomina reflectancia difusa. En la técnica de reflectancia difusa (infrarrojo), una muestra en polvo se mezcla con el polvo de bromuro de potasio KBr (Stuart, 2004). El espectro DRIFTS puede mostrar una fuerte dependencia del índice de refracción de la muestra, el tamaño de las partículas y la distribución del tamaño, la densidad de empaquetamiento y la homogeneidad de la muestra (Larkin, 2011).

Espectroscopia de reflectancia especular. En la reflectancia externa, la radiación incidente se enfoca sobre la muestra y pueden ocurrir dos formas de reflectancia, especular y difusa. La reflectancia externa mide la radiación reflejada desde una superficie. Por lo tanto, el material debe ser reflectante o estar unido a un respaldo reflectante. La reflectancia especular se produce cuando el ángulo de radiación reflejado es igual al ángulo de incidencia. La cantidad de luz reflejada depende del ángulo de incidencia, el índice de refracción, la rugosidad de la superficie y las propiedades de absorción de la muestra (Stuart, 2004).

La espectroscopia fotoacústica (PAS) es una técnica de reflectancia no invasiva con profundidades de penetración en el rango desde micras hasta varias monocapas moleculares. Las muestras gaseosas, líquidas o sólidas se pueden medir utilizando PAS y la técnica es particularmente útil para muestras altamente absorbentes. El efecto fotoacústico se produce cuando la luz de intensidad modulada es absorbida por la superficie de una muestra ubicada en una cámara aislada acústicamente llena con un gas inerte. Se obtiene un espectro midiendo el calor generado por la muestra debido a un proceso de reabsorción. La muestra absorbe fotones de la radiación modulada, que tienen energías correspondientes a los estados vibracionales de las moléculas. La energía absorbida se libera en forma de calor generado por la muestra, lo que provoca fluctuaciones de la temperatura y, subsecuentemente, ondas acústicas periódicas. Un micrófono detecta los cambios de presión resultantes, que luego se convierten en señales eléctricas. La transformación de Fourier de la señal resultante produce un espectro infrarrojo característico (Stuart, 2004).

La Transformada de Fourier IR simplemente describe la técnica moderna más común para escanear la longitud de onda del haz IR impactante. Se basa en el interferómetro de Michelson, donde las interferencias constructivas y destructivas entre las dos mitades de un haz de luz dividido se controlan cambiando la longitud de la trayectoria de una de las vigas con respecto a la otra moviendo los espejos reflectantes. Dado que la diferencia de longitud de la trayectoria para la interferencia destructiva/constructiva depende de la longitud de onda, la oscilación de los espejos proporciona una forma de escanear las longitudes de onda desde una fuente de luz policromática (Wachs, 1993).

En un espectro FTIR, el porcentaje de transmitancia (% T) se puede representar en el eje Y en función de la longitud de onda. La transmitancia cero corresponde al 100% de absorción de luz en esa longitud de onda. Las intensidades de banda también pueden expresarse como absorbancia (A) en función de la longitud de onda. Absorbancia es el logaritmo base 10 del recíproco de la transmitancia, $A = \log_{10} (1/T)$ (Calabrò y Magazù, 2017).

4) Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopia de electrones es una técnica que utiliza electrones característicos emitidos por un sólido para el análisis elemental. Los electrones (electrones Auger o fotoelectrones) exhiben niveles de energía característicos, revelando la naturaleza de los elementos químicos en las muestras que se examinan. Auger o fotoelectrones solo pueden escapar de las capas atómicas más altas del sólido (una profundidad de 10 nm o menos) porque sus energías son relativamente bajas (generalmente 20-2000eV). Por lo tanto, la espectroscopia de electrones es una técnica para el análisis químico de superficie. Hay dos tipos de espectroscopía de electrones: espectroscopía de electrones Auger (AES) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Los electrones Auger y fotoelectrones son diferentes en sus orígenes físicos, pero ambos tipos de electrones llevan información similar sobre los elementos químicos en las superficies de los materiales (Leng, 2013).

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica versátil para estudiar los fenómenos físicos y químicos que ocurren en las superficies de materiales que varían en forma de metales, óxidos, semiconductores, vidrios, cerámicas, polímeros, materiales compuestos y biomateriales (Wren et al., 2011).

En la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), también conocida como espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA), los rayos X blandos monoenergéticos (generalmente Al K alfa a 1489 eV o Mg K alfa a 1256 eV) bombardean una muestra sólida en ultra alto vacío. Uno de los procesos de interacción que se producen es la expulsión de fotoelectrones (Wachs, 1993).

El fotoelectrón de rayos X es un electrón expulsado de una capa de electrones de un átomo cuando el átomo absorbe un fotón de rayos X. Un fotón incidente de rayos X puede tener suficiente energía (un valor de $h\nu$) para eliminar un electrón interno de la capa, por ejemplo, de la capa K del átomo. En tal caso, el electrón de la capa K sería expulsado de la superficie como un fotoelectrón con energía cinética EK (Figura 3). Conociendo la energía cinética EK, se puede calcular la energía de enlace del fotoelectrón (EB) del átomo basado en la siguiente relación:

$$EB = h\nu - EK - \Phi$$

Donde, Φ es el parámetro que representa la energía requerida para que un electrón escape de la superficie de un material, h es la constante de Planck y ν es la frecuencia. El valor de Φ depende tanto del material de muestra como del espectrómetro (Leng, 2013).

Las energías de enlace de los electrones atómicos tienen valores característicos, y estos valores se usan para identificar elementos. XPS identifica elementos químicos de los espectros de energía de enlace de los fotoelectrones de rayos X (Leng, 2013).

Al medir la energía cinética de los electrones emitidos, es posible determinar qué elementos están cerca de la superficie de un material, sus estados químicos y la energía de enlace del electrón. La energía de enlace depende de una serie de factores, incluidos los siguientes:

- * El elemento desde el cual se emite el electrón.
- * El orbital desde el cual se expulsa el electrón.
- * El ambiente químico del átomo desde el cual se emitió el electrón (Thermo Fisher Scientific, 2018b).

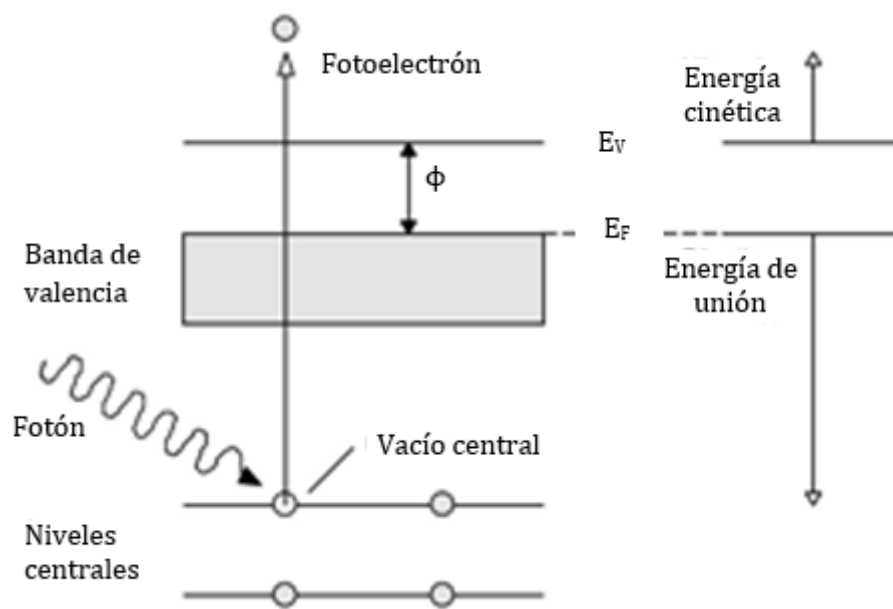


Figura 3 Esquema del proceso de fotoemisión (Wren et al., 2011).

En una escala de energía más pequeña, los pequeños "cambios químicos" en la energía de enlace proporcionan una identificación del estado químico (como el estado de oxidación de un metal). La técnica es aplicable a todos los elementos, excepto Hidrógeno y Helio, ya que no tienen niveles centrales atómicos característicos (Wachs, 1993).

Los espectros XPS se obtienen irradiando una superficie sólida con un haz de rayos X mientras se miden simultáneamente la energía cinética y los electrones que se emiten desde la parte superior 1-10 nm del material que se analiza. Se registra un espectro fotoelectrónico contando los electrones expulsados en un rango de energías cinéticas electrónicas. Los picos aparecen en el espectro de los átomos que emiten electrones de una energía característica particular. Las energías e intensidades de los picos fotoelectrónicos permiten la identificación y cuantificación de todos los elementos de la superficie (Thermo Fisher Scientific, 2018b).

Un espectro de XPS típico es un gráfico de intensidad versus energía de enlace. Los fotoelectrones son expulsados de diferentes capas y subcapas electrónicas. Cada pico de energía de enlace se marca como un símbolo de elemento más un símbolo de la capa desde donde se emitió el fotoelectrón, por ejemplo, Al 2p, O 1s, y así sucesivamente (Leng, 2013).

La popularidad de XPS se deriva de su capacidad para identificar y cuantificar la composición elemental de cualquier superficie sólida, revela el entorno químico donde existe el elemento respectivo, se obtiene la información con relativa facilidad y mínima preparación de la muestra (Wren et al., 2011).

5) Desorción por Temperatura Programada (TPD)

La adsorción se define como el enriquecimiento de gas o líquido (adsorbato) en la superficie de un material sólido (adsorbente); o como el aumento en la densidad del fluido en las proximidades de una interfaz. La adsorción tiene lugar en los sitios activos, puntos específicos en la superficie de los sólidos que poseen afinidad hacia las partículas procedentes de la fase gaseosa o líquida; ocurre cuando una interacción entre una partícula de la fase de adsorbato y una superficie es lo suficientemente fuerte como para superar el efecto desordenado del movimiento térmico (Rakić y Damjanović, 2013).

Una forma común de conocer la influencia del comportamiento del adsorbato en la cinética de los procesos de superficie es utilizar el análisis de desorción por temperatura programada (TPD). En el análisis de TPD, un gas o una mezcla de gases se adsorbe en una muestra fría, después, la muestra cubierta con uno o más adsorbatos se calienta a una velocidad constante y los gases de desorción se detectan con un espectrómetro de masas. El resultado es el denominado espectro TPD que es un gráfico de la tasa de desorción en función de la temperatura de la muestra (Masel, 1996, Moore y Spencer, 2001).

Durante el análisis el gas portador puro (típicamente helio) fluye sobre la muestra a medida que aumenta la temperatura para desorber el gas adsorbido previamente. Normalmente, los detectores termoconductores monitorean esta tasa de desorción, produciendo un perfil de TPD, donde la intensidad de la señal de desorción es proporcional a la tasa a la cual está cambiando la concentración superficial de las especies adsorbidas. En consecuencia, el área bajo un pico es proporcional a la cantidad originalmente adsorbida. Además, la cinética de desorción proporciona información sobre el estado de agregación de las especies adsorbidas. Finalmente, la posición de la temperatura pico está relacionada con la entalpía de la adsorción, es decir, con la fuerza de la unión a la superficie (Roque, 2010).

Es habitual distinguir entre fisisorción, que tiene lugar cuando las interacciones son esencialmente el resultado de fuerzas intermoleculares débiles; y la quimisorción, que implica la superposición entre los orbitales moleculares de la partícula adsorbida y los átomos de la superficie. La distinción más importante es la cantidad de calor que se asocia a cualquiera de estos dos tipos generales de adsorción: la fisisorción se caracteriza por un bajo calor de adsorción (por debajo de aproximadamente 50 KJ/mol); mientras que la quimisorción se caracteriza por un alto calor de adsorción, típicamente superior a 50 KJ/mol (Rakić y Damjanović, 2013).

Si la temperatura aumenta a una velocidad constante, las especies con la energía de activación de desorción más baja se desorberán primero, seguidas sucesivamente por especies con energías de activación de desorción más altas (Morrison, 2013).

El análisis de TPD puede usarse en la identificación y caracterización de sitios activos en adsorción y reacciones catalíticas, en el estudio de estados de adsorción, energías de unión, concentración superficial y cinética de desorción. Se aplica para la caracterización de materiales utilizados como catalizadores. En este dominio, dos áreas principales de aplicaciones son: la caracterización de las propiedades ácido / base de los materiales sólidos, lo que es esencial para comprender su reactividad; y la determinación de parámetros cinéticos y termodinámicos de procesos de desorción o reacciones de descomposición (Rakić y Damjanović, 2013).

6) Análisis Termo Gravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica experimental en la que el peso o, estrictamente hablando, la masa de una muestra se mide en función de la temperatura de la muestra o del tiempo. La muestra generalmente se calienta a una velocidad de calentamiento constante o se mantiene a una temperatura constante, también puede someterse a programas de temperatura no lineales. Además, la atmósfera utilizada en el análisis TGA juega un papel importante y puede ser reactiva, oxidante o inerte. Incluso se pueden hacer cambios en la atmósfera durante una medición (Bottom, 2008).

La principal aplicación de TGA es analizar la descomposición del material y la estabilidad térmica a través del cambio de masa en función de la temperatura o en función del tiempo (Leng, 2013).

La muestra se coloca en un horno y su cambio de masa se controla mediante un termobalanza (Leng, 2013). Una termobalanza es una combinación de una microbalanza electrónica adecuada con un horno, un programador de temperatura y una computadora para el control, que permite que la muestra se pese y se caliente o enfríe simultáneamente de manera controlada, y que se capturen los datos de masa, tiempo y temperatura (Brown, 2004).

Se pueden definir, básicamente tres tipos de análisis termogravimétricos:

- * Análisis termogravimétrico isotérmico, en el que se mantiene la temperatura constante mientras se registran los cambios de masa.
- * Análisis termogravimétrico cuasi isotérmico, en el que la muestra a analizar se calienta mientras la masa es constante y se estabiliza la temperatura mientras se van produciendo los cambios de masa.
- * Análisis termogravimétrico dinámico, en el que la muestra se calienta en una atmósfera controlada con una rampa de temperatura previamente fijada (Sierra et al., 2010).

La termogravimetría isotérmica se ocupa del cambio en la masa de la muestra a temperatura constante en función del tiempo y se utiliza para medir constantes de velocidad. En este proceso, una cantidad conocida de muestra se coloca en un horno en una atmósfera gaseosa controlada a la temperatura deseada. La pérdida de peso de la muestra se registra en función del tiempo. La gráfica de pérdida de peso en función del tiempo se conoce como un termograma. Se utiliza para analizar la estabilidad térmica de la muestra, la velocidad de descomposición, el efecto de varios gases en la descomposición de una muestra y las posibles reacciones de adsorción y desorción, y para determinar la cinética de las reacciones que ocurren (Gaur y Reed, 1998).

La termogravimetría dinámica es la forma más común de análisis termogravimétrico. En esta técnica, se realiza un registro continuo del cambio de peso de la muestra en una atmósfera de gas en movimiento o estático como una función del tiempo o de la temperatura a una velocidad de calentamiento fija y se grafica contra la temperatura (Gaur y Reed, 1998).

En la Figura 4 se muestra un termograma, también llamado curva termogravimétrica o curva de descomposición térmica. En este tipo de termograma se representa la variación de masa (generalmente el porcentaje de pérdida de masa) en función de la temperatura o el tiempo. Para una muestra dada, la variación de la masa en función de la temperatura suministra información sobre la estabilidad térmica y composición de la misma, la estabilidad térmica y composición de los

intermedios que puedan formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final del mismo (Sierra et al., 2010).

La descomposición de una muestra está representada por dos temperaturas características: T_i y T_f . T_i es la temperatura más baja cuando se detecta el inicio del cambio de masa y T_f es la temperatura más baja cuando se completa el cambio de masa (Leng, 2013).

Una presentación alternativa y complementaria es utilizar la primera derivada de la curva TGA con respecto a la temperatura o el tiempo. Esto muestra la velocidad a la que cambia la masa y se conoce como la curva termogravimétrica diferencial (Bottom, 2008).

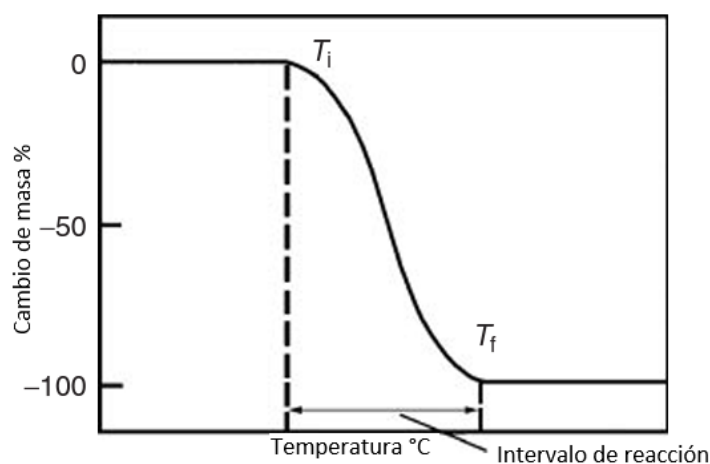


Figura 4 Curva termogravimétrica que exhibe temperatura inicial de descomposición T_i y temperatura de finalización T_f adaptado de (Leng, 2013).

Referencias

- * BOTTOM, R. 2008. Thermogravimetric analysis. In: GABBOTT, P. (ed.) *Principles and applications of thermal analysis*. Blackwell publishing.
- * BROWN, M. 2004. Thermogravimetry (TG). *Introduction to thermal analysis techniques and applications*. Kluwer Academic Publishers.
- * CALABRÒ, E. y MAGAZÙ, S. 2017. A review of advances in the analysis of biological systems by means of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. In: MOORE, E. (ed.) *Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Methods, analysis and research insights*. Nova Science Publishers, Inc.
- * CHUNG, F. y SMITH, D. 1999. The principles of diffraction analysis. *Industrial Applications of X-Ray Diffraction*. Illustrated ed.: CRC Press.
- * GAUR, S. y REED, T. 1998. Overview of thermal analysis methods. *Thermal data for natural and synthetic fuels*. Marcel Dekker, Inc.
- * HE, B. 2018. *Two-dimensional X-Ray Diffraction*, John Wiley & Sons.
- * ICP. 2018. *Técnicas instrumentales. Difracción de Rayos X* [Online]. España: Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. Available: <http://www.icp.csic.es/archivos/uapoyo/Castellano/Descripcion tecnicas/Descripcion%20Rayos%20X.pdf> [Accessed 15 Agosto 2018].
- * LARKIN, P. 2011. Instrumentation and sampling methods *IR and Raman spectroscopy. Principles and spectral interpretation*. Elsevier Inc.
- * LEE, M. 2017. Electromagnetic waves and X-rays. *X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications*. CRC Press.
- * LENG, Y. 2013. *Materials characterization. Introduction to microscopic and spectroscopic methods*, Alemania, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- * MASEL, R. 1996. Rate laws for reactions on surfaces I: kinetic models. *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. Canada: John Wiley and sons, Inc.
- * MOORE, J. y SPENCER, N. 2001. Determining materials and molecular properties. *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry: Fundamentals*.
- * MORRISON, R. 2013. Adsorption/Desorption kinetics and adsorbate bonding. *The chemical physics of surfaces*. segunda ed.: Springer science and business media.
- * OSTROUMOV, M. 2007. Espectros infrarrojo de reflexión de minerales de diferentes clases cristalógicas. *Espectrometría infrarroja de reflexión en mineralogía avanzada, geomología y arqueometría*. Illustrated ed.: UNAM.
- * RAKIĆ, V. y DAMJANOVIĆ, L. 2013. Temperature-Programmed Desorption (TPD) Methods. In: AUROUX, A. (ed.) *Calorimetry and thermal methods in catalysis*. Springer.
- * REIMER, L. 2013. Principle of the scanning electronic microscope. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. 2 ed.: Springer.
- * ROQUE, R. 2010. Thermal methods of analysis. *The physical chemistry of materials. Energy and environmental applications*. CRC Press.
- * SIERRA, A. I., PÉREZ, Q. D., GÓMEZ, R. S. y MORANTE, Z. S. 2010. Análisis térmico: fundamento teórico y aplicaciones. *Análisis instrumental*. Netbiblo.
- * SKOOG, D., HOLLER, J. y NIEMAN, T. 1998. Espectrometría de absorción en el infrarrojo. *Principios de análisis instrumental*. Quinta ed.: Mc Graw Hill.
- * STUART, B. 2004. Experimental Methods. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley and sons, Ltd.

- * SWAPP, S. 2017. *Geochemical instrumentation and analysis* [Online]. Available: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html [Accessed 21 Agosto 2018].
- * THERMO FISHER SCIENTIFIC. 2018b. *XPS. Analysis of surfaces and thin films* [Online]. Available: <https://xpssimplified.com/whatisxps.php> [Accessed 17 Octubre 2018].
- * WACHS, I. 1993. Technique summaries. In: BRUNDLE, R. & EVANS, C. (eds.) *Characterization of catalytic materials*. Momentum Press.
- * WASEDA, Y., MATSUBARA, E. y SHINODA, K. 2011. Geometry of crystals. *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*. illustrated ed.: Springer Science & Business Media.
- * WREN, A., LAFFIR, F., MELLOTT, N. y TOWLER, M. 2011. X-ray photoelectron spectroscopy: studies from industrial and bioactive glass to biomaterials. In: WAGNER, J. (ed.) *X-ray photoelectron spectroscopy*. Nova Science Publishers, Inc.